



# Excitations électroniques dans les matériaux fortement corrélés: l'apport de la diffusion inélastique résonante des rayons X

Emilie Collart

## ► To cite this version:

Emilie Collart. Excitations électroniques dans les matériaux fortement corrélés: l'apport de la diffusion inélastique résonante des rayons X. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT: . tel-00113361

**HAL Id: tel-00113361**

**<https://theses.hal.science/tel-00113361>**

Submitted on 13 Nov 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : **Physique (Matériaux)**

présentée par :

**Emilie COLLART**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

---

**Excitations électroniques  
dans des matériaux fortement corrélés :  
l'apport de la diffusion inélastique résonante des rayons X.**

---

soutenue le 14 décembre 2005, devant le jury composé de :

Francesco MAURI,	<i>Président,</i>
Claudia DALLERA,	<i>Rapporteur,</i>
Dominique CHANDESRIIS,	<i>Rapporteur,</i>
Giulio MONACO,	<i>Examineur,</i>
Abhay SHUKLA,	<i>Directeur de thèse.</i>

THESE PREPAREE AU SEIN DE  
l' INSTITUT DE MINERALOGIE ET DE PHYSIQUE DES MILIEUX CONDENSES  
UMR 7590 – PARIS.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>7</b>
<b>Sigles et symboles utilisés</b>	<b>9</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>1 Oxydes de métaux de transition et systèmes fortement corrélés</b>	<b>17</b>
1.1 Présentation générale . . . . .	17
1.2 CoO . . . . .	23
1.3 NiO . . . . .	25
1.4 CuO . . . . .	26
1.5 la famille des cuprates LSCO . . . . .	29
1.6 Les nickelates . . . . .	32
1.7 Conclusion . . . . .	34
<b>2 La spectroscopie RIXS</b>	<b>35</b>
2.1 Introduction . . . . .	35
2.2 Expériences en RIXS . . . . .	38
2.3 Bases théoriques . . . . .	43
2.3.1 Diffusion . . . . .	43
2.3.2 L'absorption des RX : la spectroscopie XAS . . . . .	47
2.3.3 Spectroscopies du deuxième ordre : IXS et RIXS . . . . .	48
2.4 Modélisations . . . . .	50
2.5 Limitations de la modélisation : perspectives . . . . .	51
<b>3 Instrumentation</b>	<b>55</b>
3.1 Une ligne de lumière . . . . .	55
3.1.1 Le rayonnement synchrotron : production . . . . .	55
3.1.2 La ligne BL12XU de Spring-8 . . . . .	58
3.2 Réalisation d'analyseurs . . . . .	63
3.2.1 Contexte scientifique et technique . . . . .	63
3.2.2 Principe de la méthode de la liaison anodique . . . . .	67

3.2.3	Mise en œuvre expérimentale . . . . .	69
3.3	Détermination de la résolution intrinsèque des analyseurs . . . . .	72
3.4	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Monoxydes de métaux de transition</b>	<b>81</b>
4.1	Motivation de l'étude . . . . .	81
4.2	Démarche expérimentale . . . . .	84
4.3	CoO . . . . .	88
4.3.1	Mesures . . . . .	88
4.3.2	Discussion . . . . .	92
4.4	NiO . . . . .	97
4.4.1	Mesures . . . . .	97
4.4.2	Discussion . . . . .	101
4.5	CuO . . . . .	105
4.5.1	Mesures . . . . .	107
4.5.2	Discussion . . . . .	111
4.6	Conclusion . . . . .	112
<b>5</b>	<b>Cuprates et nickelates</b>	<b>115</b>
5.1	Motivation de l'étude . . . . .	115
5.2	Démarche expérimentale . . . . .	117
5.3	Courbes d'absorption . . . . .	119
5.3.1	Deux interprétations de la littérature . . . . .	119
5.3.2	Mesures d'absorption sur $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	125
5.3.3	Spectre XANES sur $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	126
5.4	$\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	128
5.4.1	Mesures . . . . .	128
5.4.2	Discussion . . . . .	131
5.5	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	137
5.5.1	Mesures . . . . .	137
5.5.2	Discussion . . . . .	140
5.6	Conclusion . . . . .	142
	<b>Conclusion</b>	<b>145</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>149</b>

# Table des figures

1.1	Champ cristallin octaédrique . . . . .	20
1.2	Etats de valence dans les oxydes de métaux de transition . . . . .	22
1.3	Maille conventionnelle de type NaCl . . . . .	24
1.4	Structure de CuO . . . . .	27
1.5	Structure et diagramme de phase $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	30
1.6	Diagramme de phase de $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	33
2.1	Principe de la diffusion inélastique . . . . .	36
2.2	Rendement de fluorescence . . . . .	37
2.3	Comparaison IXS–RIXS . . . . .	38
2.4	Modèle de la diffusion RIXS . . . . .	39
2.5	Allure d'un spectre RIXS . . . . .	41
2.6	Comparaison basse et haute résolution . . . . .	42
3.1	Wigglers et onduleurs . . . . .	57
3.2	Optique de BL12XU . . . . .	59
3.3	Géométrie de Johann . . . . .	61
3.4	Principe du collage anodique . . . . .	68
3.5	Mise sous presse . . . . .	70
3.6	Caractéristiques $I(t)$ d'analyseurs . . . . .	71
3.7	Résolution de l'analyseur A I 553–3 . . . . .	74
3.8	Résolution de l'analyseur B II 551–1b . . . . .	75
3.9	Résolution de l'analyseur A I 533–1 . . . . .	76
3.10	Comparaisons de profils lorentziens et gaussiens . . . . .	77
4.1	Excitations mesurables en RIXS . . . . .	83
4.2	Orientation de la polarisation . . . . .	85
4.3	Courbes XANES et RIXS basse résolution sur CoO . . . . .	89
4.4	Dispersion RIXS haute résolution sur CoO . . . . .	90
4.5	Schéma des états électroniques de $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	93
4.6	Calculs multiplets sur CoO . . . . .	95
4.7	courbe XANES et basse résolution sur NiO . . . . .	98
4.8	Fuorescence au seuil K . . . . .	99

4.9	Dispersion sur NiO en haute résolution, $\epsilon \parallel$ à l'axe $a$ . . . . .	100
4.10	Diagramme de Tanabe–Sugano d'un ion $d^8$ . . . . .	101
4.11	Comparaison calculs multiplets et expérience . . . . .	102
4.12	Dispersion sur NiO en haute résolution, $\epsilon \parallel$ aux diagonales des plans et du cube . . . . .	104
4.13	Plaquettes $\text{CuO}_2$ dans CuO et $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	105
4.14	Plans $\text{CuO}_2$ dans CuO . . . . .	106
4.15	Courbe XAS sur CuO . . . . .	107
4.16	RIXS haute résolution hors plan sur CuO . . . . .	108
4.17	RIXS haute résolution dans le plan sur CuO . . . . .	109
4.18	CuO : dispersion . . . . .	110
5.1	Structure en plans . . . . .	116
5.2	Systèmes d'axes dans la structure $\text{La}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_4$ . . . . .	118
5.3	Dispersion de Y . Kim et J. Hill . . . . .	119
5.4	Absorption de $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	121
5.5	Chemins de transition selon l'orientation de la polarisation . . . . .	124
5.6	XAS sur $\text{La}_2\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ . . . . .	126
5.7	XAS sur $\text{La}_2\text{NiO}_4$ et $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.10}\text{NiO}_4$ dans et hors plan. . . . .	127
5.8	Dispersion dans $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , $\epsilon$ dans le plan . . . . .	129
5.9	Dispersion dans $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , $\epsilon \parallel c$ . . . . .	130
5.10	Comparaison des dispersions de Kim et al. et celle de ce travail . . .	132
5.11	Calculs d'excitons dans $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	134
5.12	Formation et dispersion de l'exciton . . . . .	135
5.13	Comparaison cuprates non dopé–dopé . . . . .	136
5.14	Mesures basse résolution sur $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	138
5.15	Dispersion sur $\text{La}_2\text{NiO}_4$ à haute résolution . . . . .	139
5.16	Dispersion de l'exciton de $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	140
5.17	Evolution des intensités des excitons dans une BZ . . . . .	141
5.18	Comparaison nickelate non dopé–dopé . . . . .	142

# Remerciements

J'ai effectué ma thèse au sein de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC). Je remercie chaleureusement son directeur, Bernard Cappelle, de m'y avoir accueillie et, lorsque cela s'est révélé nécessaire, aidée. Je le remercie pour l'occasion qu'il m'a donnée de me former très sérieusement à l'école HERCULES durant la première année de ma thèse ; merci enfin, pour sa disponibilité et sa bonne humeur naturelle.

La soutenance est un symbole important, point final à cette aventure qu'est la thèse mais aussi, un envol pour le jeune chercheur. Je suis reconnaissante à chacun des membres de mon jury de m'avoir montré un chemin possible. Je remercie

- chaleureusement mes rapporteur(e)s Dominique Chandèsris et Claudia Dallerà d'avoir lu ma thèse avec beaucoup d'attention comme j'ai pu le constater le jour de la soutenance. J'ai beaucoup apprécié leur pertinence scientifique dans les remarques et les questions ainsi que les qualités humaines de patience et de compréhension des autres qui y transparaissaient.
- le président de mon jury Francesco Mauri d'avoir accepter de remplacer au dernier moment un des membres du jury finalement indisponible.
- Giulio Monaco, examinateur, pour les remarques judicieuses sur l'instrumentation.

Je remercie très sincèrement mon directeur de thèse Abhay Shukla pour sa présence et sa disponibilité à mon égard. Il m'a guidée durant ces trois années à travers le monde et la physique des matériaux corrélés. J'ai apprécié la confiance et la liberté qu'il m'a accordée dans la recherche de collaborations ou sur les lignes de lumières. Ces trois années ont vraiment été très bénéfiques pour moi scientifiquement, bien sur mais aussi personnellement, les différentes rencontres et collaborations m'ont ouvert l'esprit.

Ma thèse n'aurait pas vu le jour sans les collaborations et les nombreuses interactions avec d'autres scientifiques en France et au Japon. Dans ce contexte, j'ai de nombreux remerciements à formuler et j'en oublie certainement.

Je remercie Yong Cai, pour le temps de faisceau qu'il nous a fourni sur BL12XU à Spring-8 ainsi que Hirofumi Ishii et Ignace Jarrige au Japon pour l'assistance et l'aide sur la ligne.



Je remercie chaleureusement Jean-Pascal Rueff ainsi que son étudiant en thèse Philippe Leininger d'avoir partager avec nous les fatigues mais aussi les satisfactions d'expériences à l'autre bout du monde.

Je remercie Cécile Malgrange pour les calculs de résolution intrinsèque des analyseurs.

Je remercie Frédéric Gélébart et Marc Morand pour le projet «presse à analyseurs». J'ai beaucoup apprécié de travailler avec eux et appris à leur contact que la recherche avance aussi grâce aux bons outils.

Je remercie Nathalie Bardou, Jean-Luc Pelouard et Ali Madouri pour leur accueil cordial et leur aide en salle blanche au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures à Marcoussis. Leur intérêt pour cette facette de notre travail a été un des facteurs de sa réussite.

Je remercie Matteo Calandra pour son aide dans la compréhension des concepts théoriques et ses explications maintes fois répétées.

Je remercie Marie-Anne Arrio pour son appui et son soutien assidu et Pieter Glatzel pour son concours et sa coopération suivie dans les calculs multiplets.

Je remercie Delphine Cabaret, Christian Brouder, Philippe Saintavit pour les nombreuses discussions que j'ai eu avec eux ... Et beaucoup d'autres chercheurs de l'institut que j'ai mis à contribution et qui ont répondu présent.

Enfin je remercie tous ceux qui ont fait de ce laboratoire un lieu sympathique et convivial. En plus ce ceux que j'ai déjà cité, il y a les thésards et les post-docs, en vrac : Anne-Line, Coralie, Marion, Merlin, Mounir, Olivier, Dick, les deux Amélie (la thésarde et celle de DEA), Sylvain, Georges (le petit), Chloé, Yuheng, Magali, Richard, Guillaume, Benjamin ... Merci à Eva qui, dans le même bureau que moi, m'a supportée pendant la rédaction et en phase de préparation de soutenance (ce n'était pas une mince affaire!). Je remercie Tiphaine de m'envelopper dans son vent de folie à chacune de ses apparitions au laboratoire : ça change, surtout reste comme ça !

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont précédés sur le chemin de l'indépendance et avec qui j'ai partagé le début de ma thèse ou un peu plus : Mickaël, Sandrine, Odile, Isabelle, la grande Emilie, Benjamin, Mayeul et tous ceux dont j'ai croisé le chemin un peu moins longtemps et que j'oublie.

J'ai une pensée spéciale pour mes deux amies de «la promo de Noël 2005» : Angèle et Sophie. Nous avons vécu la fin de la thèse jusqu'à la soutenance ensemble et leur présence a été motivante et réconfortante pendant les soirées de rédaction au laboratoire.

Je ne remercierai jamais assez mes parents et ma sœur Adeline pour leur soutien et leur compréhension sur les moments de découragement qu'ils m'ont aidé à surmonter.

## Sigles et symboles utilisés

Sigles	Décomposition anglaise	Traduction française
BM	Bending magnet	Aimant de courbure ou élément de courbure
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility	
FWHM	Full Width at Half Maximum	Largeur à mi-hauteur
ID	insertion device	Element d'insertion
IPES	Inverse Photoemission Spectroscopy	Spectroscopie de photoémission inverse
IXS	Inelastic X-ray scattering	Diffusion inélastique
NXES	Normal X-ray Emission Spectroscopy	Spectroscopie normale d'émission X
RIXS	Resonant Inelastic X-ray Scattering	Diffusion inélastique résonante des rayons X
RX	∅	Rayons X
RXES	Resonant X-ray Emission Spectroscopy	Spectroscopie résonante d'émission X
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy	Spectroscopie d'absorption X proche du seuil
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy	Spectroscopie d'absorption X
XES	X-ray Emission Spectroscopy	Spectroscopie d'émission X
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy	Spectroscopie de photoémission X
HTSC	High Temperature SuperConductor	Supraconducteur à haute température critique

Symboles	Représentation	Valeur
$h$	constante de Planck	$6,626.10^{-34}$ J.s
$\hbar$	constante de Planck réduite	$\hbar/2\pi=1,055.10^{-34}$ J.s
$c$	célérité de la lumière	$\sim 3.10^8$ m.s
$\nu$	fréquence	$\omega = 2\pi\nu$
$\omega$	fréquence angulaire	
$\Omega$	angle solide	
$\sigma$	section efficace	
$m$	masse	
$m_e$	masse de l'électron	$m_e = 9,1.10^{-31}$ kg, $m_e c^2 = 511$ keV
$\lambda$	longueur d'onde	
$k$	vecteur d'onde	$ k  = 2\pi/\lambda$
$p$	quantité de mouvement	$p = \hbar k$
$E$	énergie	
$d_{hkl}$	distance inter-réticulaire entre plans réflecteurs de la famille d'indices $h, k, l$	
$\mathcal{N}$	nombre d'Avogadro	$6,022.10^{23}$ mol $^{-1}$
$Z$	nombre de charges d'un atome	
$r_e$	rayon classique de l'électron	$2,82.10^{-15}$ m
$\theta_B$	angle de Bragg	



# Introduction générale

Les matériaux fortement corrélés ont été l'objet de nombreuses études surtout depuis la découverte, en 1986, d'oxydes supraconducteurs. Les manifestations de supraconductivité à haute température critique, de magnétorésistance géante ou les transitions isolant-métal en fonction du dopage rendent ces matériaux dignes d'intérêt. La connaissance de la structure électronique et des excitations dans des composés fortement corrélés amène au développement de modèles théoriques et à la compréhension des propriétés sous-jacentes. Aujourd'hui, malgré de grandes avancées durant ces dix dernières années, il n'existe de théorie exhaustive ni de la supraconductivité à haute température critique ni des différentes phases non supraconductrices, métalliques ou isolantes. Les oxydes supraconducteurs à haute température présentent des phases isolantes, métalliques, et supraconductrices. Le caractère métallique et la supraconductivité apparaissent sous l'effet d'un dopage et donnent lieu à des diagrammes de phases embrassant un large spectre de propriétés. Des études, encore très fondamentales, sur les comportements électroniques de ces différentes phases ont été menées afin d'essayer de mieux comprendre les phases isolantes magnétiques ainsi que les processus électroniques qui conduisent à la supraconductivité.

Le travail présenté dans ce manuscrit se place dans la droite ligne de ces études sur les matériaux fortement corrélés. Dans un premier temps, les excitations électroniques des oxydes de métaux de transition  $3d$  CoO, NiO et CuO ont été examinées puis, celles des oxydes mixtes non dopés  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . De nombreuses informations sur la structure électronique (états occupés) sont déjà disponibles par des spectroscopies comme la photoémission pour l'ensemble de ces composés mais, les états inoccupés restent peu connus d'où cette étude par une méthode permettant d'étudier les excitations électroniques. Des mesures sur des composés faiblement dopés des familles  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ont aussi été effectuées pour comparaison. Malgré des propriétés physiques différentes, des comparaisons peuvent être réalisées, par exemple entre  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Une introduction concernant les propriétés et la physique de ces matériaux fortement corrélés est présentée au chapitre 1.

La méthode employée pour l'investigation des structures électroniques est la diffusion inélastique résonante des rayons X (RIXS). Le principe de cette technique est expliqué au chapitre 2 de ce manuscrit. Les spectroscopies de rayons X (RX) sont très utilisées dans la physique moderne car l'interaction entre la lumière et la matière fournit de précieux renseignements sur les propriétés des solides. Selon la longueur d'onde des photons envoyés sur le matériau étudié (entre  $10^{-10}\text{m}$  pour les RX durs et  $10^{-8}\text{m}$  pour les RX mous), l'interaction des cortèges électroniques des atomes avec les photons varie et les informations récoltées diffèrent. Parmi ces spectroscopies, la diffusion RIXS, dans notre cas au seuil K des métaux de transition, est une technique permettant d'avoir accès aux états vides et surtout à leur dynamique dans une zone de Brillouin complète. Cependant, afin de décrire les premiers états vides des oxydes de métaux de transition, elle requiert des analyseurs permettant d'atteindre des résolutions en énergie nettement inférieures à 500 meV aux énergies de travail que sont, dans cette étude, les seuils K du Cu, du Ni et du Co (entre 7700 et 9000 eV, RX durs).

Ce résultat n'ayant pas été atteint de façon satisfaisante pour nos besoins lorsque j'ai commencé ma thèse, c'est tout naturellement que j'ai été amenée à travailler à l'amélioration de la résolution d'un élément maître du spectromètre : l'analyseur. En tenant compte des contraintes spécifiques aux expériences menées, nous avons mis au point l'instrumentation et le protocole expérimental permettant de créer des analyseurs à RX courbés sphériquement à 2 m. Ce point de mon travail est détaillé au chapitre 3 consacré à l'instrumentation. Dans une première partie je décris l'environnement et l'instrumentation de la ligne de lumière sur laquelle mon travail de thèse s'est effectué. Dans une deuxième partie, j'expose la méthode de fabrication des analyseurs ainsi que les tests et critères qui nous ont permis de les caractériser.

Les mesures effectuées au seuil K des ions métalliques sur des matériaux fortement corrélés simples, les monoxydes de métaux de transition CoO, NiO et CuO, sont présentées au chapitre 4. Le but était de définir les possibilités de la spectroscopie RIXS sur des matériaux pour lesquels des informations étaient disponibles par d'autres méthodes expérimentales et reconnaître ses potentialités. Ensuite, ces nouvelles connaissances ont été appliquées à des systèmes plus complexes comme les oxydes mixtes. Sur les monoxydes, nous nous sommes particulièrement intéressés aux transitions de champ cristallin vers les premiers états vides, dans le gap pour la plupart. Ces mesures sont accompagnées de calculs multiplets afin de confirmer les interprétations des spectres. La spectroscopie RIXS, doublée de la haute résolution (300 meV) apportée par les analyseurs réalisés permet pour la première fois de mesurer les transitions d-d définies par des mesures quadripolaires au seuil K des ions métalliques.

Pour terminer, je discute les résultats obtenus sur les systèmes  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  au chapitre 5. La famille  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  appartient aux supraconducteurs à haute température critique (HTSC) dans une fenêtre de dopage centrée

sur la valeur optimale  $x=0,15$ . Le lien entre la supraconductivité et les phénomènes d'interactions et de corrélations électroniques dans cette famille n'est pas encore éclairci. Les nickelates isostructuraux de formule  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ne présentent aucun signe de supraconductivité. Nous nous sommes penchés, dans ces matériaux, sur les excitations de transfert de charge, premières structures inélastiques à travers le gap de ces composés, tous isolants (sauf le cuprate dopé, faiblement métallique). La haute résolution a permis d'isoler la première excitation dans la structure générale de transfert de charge. Un comportement global de cette excitation a pu être mis à jour sur les mesures. Elle a été attribuée dans les deux cas à un exciton de transfert de charge. La comparaison de la dynamique des excitons entre ces deux familles de matériaux corrélés est riche d'enseignements. Dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , l'exciton disperse car le singulet de Zhang et Rice de spin nul est voisin du site de Cu en configuration de transfert de charge qui possède lui aussi un spin nul. Les deux sites peuvent se déplacer ensemble sans perturber l'ordre antiferromagnétique des plans  $\text{CuO}_2$ . Pour  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , l'exciton ne disperse pas car l'exciton de transfert de charge de spin nul est entouré de sites de spin 1 et, dans l'environnement antiferromagnétique des plans  $\text{NiO}_2$ , les interactions magnétiques le localisent.

Les mesures effectuées durant ce travail l'ont été grâce à la collaboration avec l'équipe de Yong Cai qui a développé la ligne de lumière BL12XU à Spring-8 (Japon) pour NSRRC (Taïwan) et nous y a accueilli. Cette collaboration a été soutenue financièrement par le CNRS en France et la JSPS au Japon dans le cadre d'un projet bilatéral.





# Chapitre 1

## Oxydes de métaux de transition et systèmes fortement corrélés

Le présent chapitre se propose de donner, après une introduction générale sur les systèmes fortement corrélés, un aperçu des connaissances et des résultats obtenus sur les oxydes que j'ai étudiés durant mon travail de thèse : CoO, NiO, CuO,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  avec  $x=0,0$  et  $0,10$  et,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  avec  $x=0,0$  et  $0,073$ . Ils peuvent être séparés en deux groupes : les oxydes simples tels que CoO, NiO et CuO et les oxydes plus complexes (contenant plus d'un élément autre que l'O) comme les supraconducteurs à haute température critique de la famille  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et ses parents isostructuraux  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  qui ne montrent aucun signe de supraconductivité à quelque dopage  $x$  que ce soit.

### 1.1 Présentation générale

Les métaux de transition appelés ainsi par la place qu'ils occupent dans la classification périodique des éléments, place de transition entre les éléments à caractère métallique fortement marqué et les non-métaux, sont chimiquement définis comme les *éléments formant au moins un ion avec une sous-couche d incomplète*. Les espèces chimiques répondant à cette définition se répartissent en trois groupes appelés *séries* : la première série du Ti au Cu pour le remplissage de la sous-couche  $3d$ , la deuxième série du Zr à l'Ag pour le remplissage de la sous-couche  $4d$  et la troisième série de l'Hf à l'Au pour le remplissage de la sous-couche  $5d$ .

La dénomination *oxydes de métaux de transition* regroupe un grand nombre de composés contenant un métal de transition associé à l'élément O dans leur structure. Les plus simples appelés oxydes binaires ne contiennent pas d'autres éléments :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO... Il existe aussi des oxydes ternaires dont au moins un des deux éléments autre que l'oxygène appartient aux métaux de transition :

$\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ... Et enfin tous ceux avec un nombre de constituants supérieur ou égal à 4 :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ...

Les propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition s'étalent sur un large éventail. Les composés oxydés peuvent être isolants ( $\text{TiO}_2$ ), semiconducteurs ( $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ ), métalliques ( $\text{ReO}_3$ ) ou supraconducteurs ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ). Nombre d'entre eux présentent des transitions entre états métallique et isolant avec la température ( $\text{VO}_2$ ), la pression ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) ou la composition ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ). Ces changements dans la conductivité électronique s'accompagnent de variations d'autres caractéristiques physiques liées à la structure électronique. Leur comportement optique ou magnétique, en particulier, sont à la base de nombreuses applications, par exemple, la magnétorésistance géante pour l'électronique (informatique), peinture et revêtements (automobile, bâtiment), ...

Certaines propriétés, comme le magnétisme de certains oxydes de fer (magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou la couleur des gemmes et des minéraux contenant des métaux de transition (rubis, émeraude ...) sont connues depuis l'Antiquité. D'autres en revanche, comme la supraconductivité des oxydes mixtes de cuivre, n'ont été découvertes que très récemment [12]. Des tentatives sérieuses de caractérisation des structures électroniques de ces oxydes ont été entreprises à la fin des années 1930 [23]. Par bien des aspects, elles restent encore incomprises de la communauté scientifique, spécialement dans les oxydes supraconducteurs. Cette incompréhension n'est pas spécifique à ce dernier type d'oxydes et prend racine dans les oxydes les plus simples.

$\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{CuO}$  sont isolants alors que la théorie des bandes les prévoit métalliques. Ce désaccord entre théorie et expérience est lié à la façon dont sont traitées les interactions entre électrons dans la théorie des bandes. La bande  $d$  étant étroite en énergie, les électrons y sont spatialement confinés. La répulsion coulombienne devient forte et les localise ce qui gèle la conduction. En conséquence, les états occupés se séparent en énergie des états vides en créant un gap. Les composés concernés sont alors des isolants.

L'hamiltonien  $H$  d'un atome, d'un ion ou plus généralement d'un système électronique dans son ensemble peut être mis sous la forme :

$$H = H_{cin} + H_{en} + H_{ee} + H_{cc} + H_{so} \quad (1.1)$$

$H_{cin}$  représente l'énergie cinétique,  $H_{en}$  l'interaction coulombienne électron-noyau et  $H_{ee}$  l'interaction coulombienne électron-électron.  $H_{cc}$  est le terme de champ cristallin et  $H_{so}$  celui de couplage spin-orbite.

Dans les métaux où les électrons des couches externes sont délocalisés et peuvent

être considérés avec une bonne approximation comme libres, les trois derniers termes,  $H_{ee}$ ,  $H_{cc}$  et  $H_{so}$  sont négligeables devant les deux premiers ( $H_{cin}$  et  $H_{en}$ ). La théorie des bandes décrit les électrons du système par un d'hamiltonien mono-électronique. La somme  $H_{ee}+H_{cc}+H_{so}$  est prise en compte au travers d'un potentiel moyen ressenti par l'électron considéré et créé par tous les autres.

Lorsque  $H_{ee}$  devient du même ordre de grandeur que  $H_{cin}$  ou  $H_{en}$  (électrons localisés par exemple), l'approximation de potentiel moyen de la théorie des bandes n'est plus valable. Les théories monoélectroniques font place à des modèles multi-électroniques, c'est-à-dire prenant en compte toutes les interactions électroniques, comme par exemple les *méthodes multiplets*. Je reviens plus en détail sur les méthodes de modélisations au chapitre 2. L'échec de la théorie des bandes à décrire correctement l'état fondamental de CoO, NiO et CuO provient de cette approximation injustifiée dans le cadre d'électrons dans les bandes d'énergie étroites ( $d$  pour les métaux de transition ou  $f$  pour les terres rares).

Les matériaux qui présentent des interactions permettant aux électrons d'échanger de l'énergie et des corrélations localisant les électrons sont appelés *matériaux (fortement) corrélés*.

Afin de mieux se rendre compte de l'évolution des orbitales  $d$  avec la répulsion coulombienne, examinons son influence sur un ion métallique en symétrie octaédrique, voir figure 1.1. L'ion métallique  $M$  considéré est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par une même espèce d'anions appelés ligands  $L$ . Ce modèle est appelé *théorie du champ cristallin* et découle de la théorie plus générale dite du champ de ligands.

La théorie du champ cristallin traite les interactions entre l'ion de transition et les ligands comme parfaites et purement ioniques, la covalence c'est-à-dire le recouvrement des orbitales est négligée. Seules les orbitales  $(n)d$  du métal de transition sont prises en compte malgré des niveaux d'énergie supérieure parfois très proches. Les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles.

Les orbitales  $d$  sont au nombre de cinq avec des symétries différentes :  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ . Pour un ion isolé, ces cinq orbitales sont dégénérées. Les 6 ligands formant les sommets de l'octaèdre sont situés à une distance égale de l'ion métallique. Le potentiel  $V$  créé par les charges négatives en un point quelconque de l'espace se calcule avec des formules simples d'électrostatique. Par commodité,  $V$  est exprimé sous la forme d'une somme de deux termes : un potentiel sphérique  $V_{sph}$  et un potentiel octaédrique  $V_{oct}$ . Le potentiel sphérique  $V_{sph}$  a le même effet sur tous les niveaux  $d$ , leur énergie absolue augmente dans la même proportion, il ne lève pas la dégénérescence des états. Le potentiel octaédrique, par contre, sépare les cinq orbitales en deux groupes, dégénérés trois et deux fois comme illustré sur

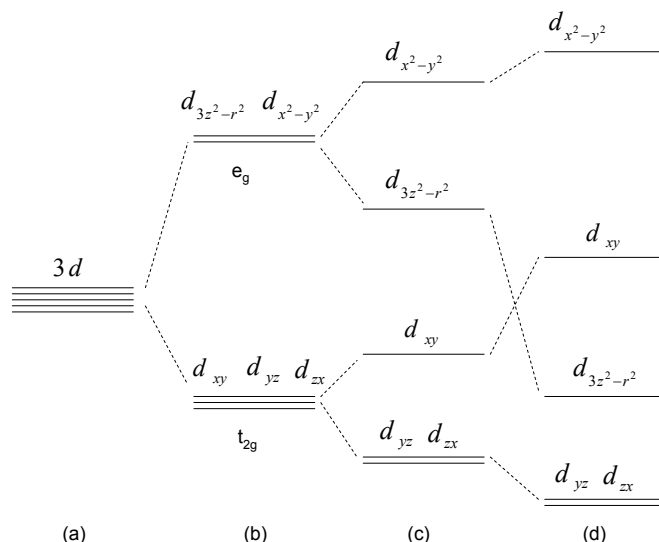


FIG. 1.1 – **Evolution des niveaux d'énergies dans le champ cristallin.**

(a) : 5 états d dégénérés en champ sphérique (b) : champ cristallin en symétrie octaédrique  $ML_6$  (M : métal de transition, L : ligand). (c) : champ cristallin en symétrie quadratique (distorsion Jahn–Teller de l'octaèdre  $ML_6$ .) (d) : champ cristallin en coordination 4 : plan carré  $ML_4$ .

la figure 1.1(b). Ils sont séparés d'une énergie de 10 Dq. Les orbitales dont les lobes pointent entre les axes matérialisés par les liaisons ion–ligand,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , sont stabilisées en énergie de -4 Dq et forment le niveau  $t_{2g}$ . Les deux autres orbitales,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ , pointant, elles, selon les axes, sont déstabilisées de +6 Dq, créant le niveau  $e_g$ .

En structure octaédrique, la stabilisation totale en énergie des orbitales  $d$  dépend du nombre d'électrons de l'ion mais aussi de 10 Dq. Il est à comparer avec l'énergie d'appariement  $P$  de deux électrons (2–3 eV). Si 10 Dq est supérieur à  $P$ , alors, les électrons de l'ion métallique auront tendance à s'apparier deux à deux. Cette situation est dite de champ fort et l'ion métallique adopte une configuration bas spin (BS). De la même façon si 10 Dq est inférieur à  $P$ , situation de champ faible, les électrons auront tendance à rester célibataires et à se répartir sur toutes les orbitales, en configuration haut spin (HS).

Dans certaines configurations  $d^n$  particulières, le site occupé par l'ion de transition est très distordu. La distorsion apporte une stabilité en énergie plus importante que celle obtenue dans le polyèdre régulier (voir figure 1.1(b)–(d)). Chaque fois que l'orbitale  $e_g$  est occupée par un nombre impair d'électrons ( $d^4$  et  $d^9$  en HS), il y a distorsion quadratique du site octaédrique qui se stabilise en énergie. Il s'agit d'un

effet Jahn–Teller statique, il est souvent coopératif dans un matériau, c’est-à-dire que tous les sites se déforment dans la même direction. Le système cristallographique du composé change pour un système de symétrie plus basse. Une distorsion de Jahn–Teller peut aussi avoir lieu si une asymétrie de remplissage sur les états  $t_{2g}$  est observée, son intensité est cependant nettement moins grande que dans le cas des orbitales  $e_g$ .

En 1985, J. Zaanen, G. A. Sawatzky et J. W. Allen [129] ont proposé une classification simple des composés binaires d’élément de transition  $3d$  selon leur structure électronique. Elle porte le nom de modèle ZSA, première lettre des noms de famille des trois auteurs. Ce modèle utilise quatre paramètres  $U$ ,  $W$ ,  $\Delta$  et  $T$  où :

$U$  est l’interaction coulombienne entre deux électrons  $d$ . C’est le gap existant entre les états occupés et inoccupés de l’élément de transition

$\Delta$  est l’énergie de transfert de charge. Elle sépare les états occupés de l’anion (O, S, Cl ...) des états inoccupés de l’élément de transition

$W$  est la largeur de la bande  $d$  du cation métallique pour une interaction coulombienne nulle ( $U=0$ )

$T$  est l’interaction d’hybridation (recouvrement orbitalaire entre le cation et l’anion) supposée constante dans toute la zone de Brillouin.

Il existe cinq catégories répertoriées figure 1.2. Les états de l’oxygène sont représentés à gauche et ceux de l’élément métallique à droite de la flèche verticale symbolisant une échelle d’énergie croissante.

- (a) représente un semi-métal ou semi-conducteur à gap nul ou métal de bande  $p$ .  $\Delta \leq W$ . Le résultat est ainsi un oxyde conducteur. Exemples : CuS, CuSe, NiSe.
- (b) représente un isolant de transfert de charge : pour qu’un effet de conduction se produise, il faut que des électrons de la bande de valence de l’oxygène soient excités dans la bande de conduction du métal, phénomène appelé transfert de charge qui a donné son nom à ce type d’isolant.  $E_{gap} \approx \Delta$ . Exemples : CuCl<sub>2</sub>, CuO, NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>.
- (c) représente un matériau dont la couche de valence possède la même énergie que les états 2p de l’oxygène ce qui conduit à un oxyde isolant.  $U \approx \Delta$ . Exemples : NiO, NiF<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub>, CoO.
- (d) représente un isolant de Mott-Hubbard, la différence d’énergie entre les bandes de valence et de conduction du métal est trop élevée pour qu’il y ait conduction.  $E_{gap} \approx U$ . Exemples : V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leurs halogénures.
- (e) représente un métal (de bande  $d$ ) :  $U$  est faible, les électrons sont libres de se déplacer et peuvent facilement être délocalisés. Exemples : phases haute température de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

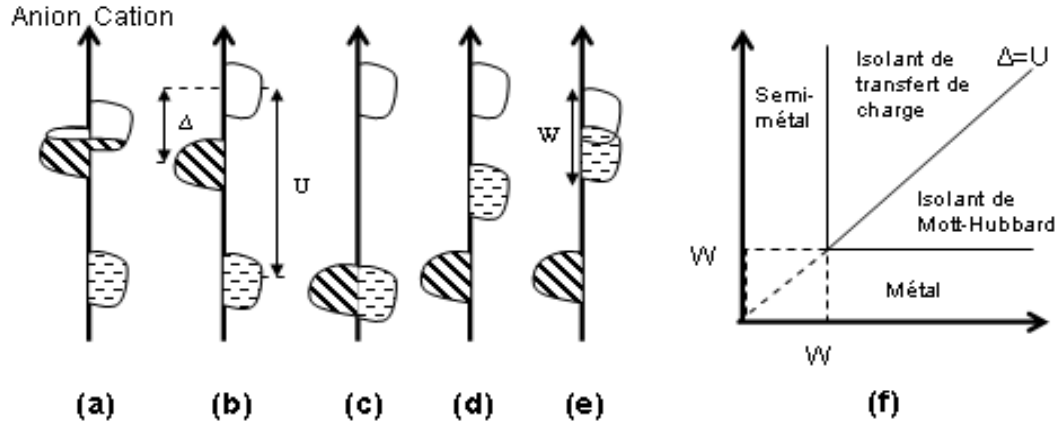


FIG. 1.2 – États de valence dans les oxydes de métaux de transition :

(a) : semi-métal ou semi-conducteur à gap nul ( $\Delta < W$ ), (b) : isolant de transfert de charge (gap =  $\Delta - W$ ), (c) : isolant ( $W < U, \Delta$ ), (d) : isolant de Mott-Hubbard (gap =  $U - W$ ), (e) : métal ( $U < W$ ), (f) : diagramme récapitulatif.

Différents types de spectroscopies se complètent et ont été utilisées afin de donner une idée générale des matériaux étudiés : les plus courantes sont répertoriées dans le tableau 1.1. Dans la suite j'évoquerai des techniques d'investigation donnant des informations soit sur les états occupés des matériaux et leur surface de Fermi soit sur les états vides. La photoémission X (X-ray Photoemission spectroscopy, XPS), absorption visible, ultra-violet (UV), infra-rouge (IR) ou RX sur des régions proches (0–30 eV) du seuil d'absorption (X-ray Absorption Near edge Spectroscopy, XANES) ou plus éloignées (Extended X-ray absorption Spectroscopy, EXAFS), émission X (X-ray Emission spectroscopy, XES) donnent accès aux états occupés. La photoémission inverse (Inverse PhotoEmission Spectroscopy, IPES), spectroscopie de perte d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS), diffusion inélastique résonante (RIXS) ou non résonante (Inelastic X-ray Scattering, IXS), neutrons donnent accès aux états vides par l'intermédiaire d'excitations préalablement créées. Les spectroscopies XANES et EXAFS font partie de ce qui est communément appelé l'absorption X (X-ray Absorption, XAS) sans parler, par exemple, de mesures magnétiques comme le dichroïsme magnétique circulaire (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD) qui en découle. Dans la majorité des expériences, des simulations théoriques des spectres obtenus viennent aider à valider ou rejeter une interprétation.

Méthode spectroscopique	Particules incidentes	Particules émises	Informations obtenues sur :
Photoémission X (XPS)	Photon	Electron	Etats occupés
Photoémission inverse (IPES)	Electron	Photon	Etats vides
Absorption RX (XANES, EXAFS)	Photon	$\emptyset$	Etats vides
Absorption en lumière visible, UV, IR	Photon	$\emptyset$	Largeur de gap, défauts
Perte d'énergie d'électrons (EELS)	Electron	Electron	Etats vides
Emission RX (XES)	$\emptyset$	Photon	Etats occupés
Diffusion inélastique RX (IXS, RIXS)	Photon	Photon	Etats vides, excitations électroniques, phonons
Diffusion de neutrons	neutrons	neutrons	phonons, magnons

TAB. 1.1 – Quelques spectroscopies.

## 1.2 CoO

CoO cristallise en structure NaCl, représentée figure 1.3(a), avec un paramètre de maille  $a(=b=c)$  de 4,26 Å. Il existe deux approches pour la décrire. La première, purement cristallographique, fait appel à un enchevêtrement de deux réseaux cubiques faces centrées (cfc). Chacun des deux ions cristallise dans cette structure compacte. Les réseaux anionique et cationique ont le même paramètre de maille  $a$  et sont décalés de la moitié de la longueur de la grande diagonale du cube ( $a\sqrt{3}/2$ ) dans la direction [111]. La deuxième, plus chimique, considère le cristal comme un empilement d'octaèdres dont chacune des douze arêtes est commune à deux d'entre eux (figure 1.3(a)). Les sommets des octaèdres sont occupés par une des deux espèces chimiques et leurs centres par l'autre. J'utiliserai par la suite cette deuxième approche plus à même de rendre compte des propriétés physiques et chimiques de CoO (et NiO).

La valence des ions Co dans CoO est égale à +2 et celle des ions O à -2.  $\text{Co}^{2+}$  est en configuration  $3d^7$  HS [28]. Il y a donc trois électrons non appariés par ion, un dans les orbitales  $t_{2g}$  et un dans chacune des deux orbitales  $e_g$ . Cette asymétrie dans les orbitales  $t_{2g}$  donne naissance à une très légère distorsion de Jahn–Teller. Chaque ion  $\text{Co}^{2+}$  porte un spin total  $S$  égal à 3/2.



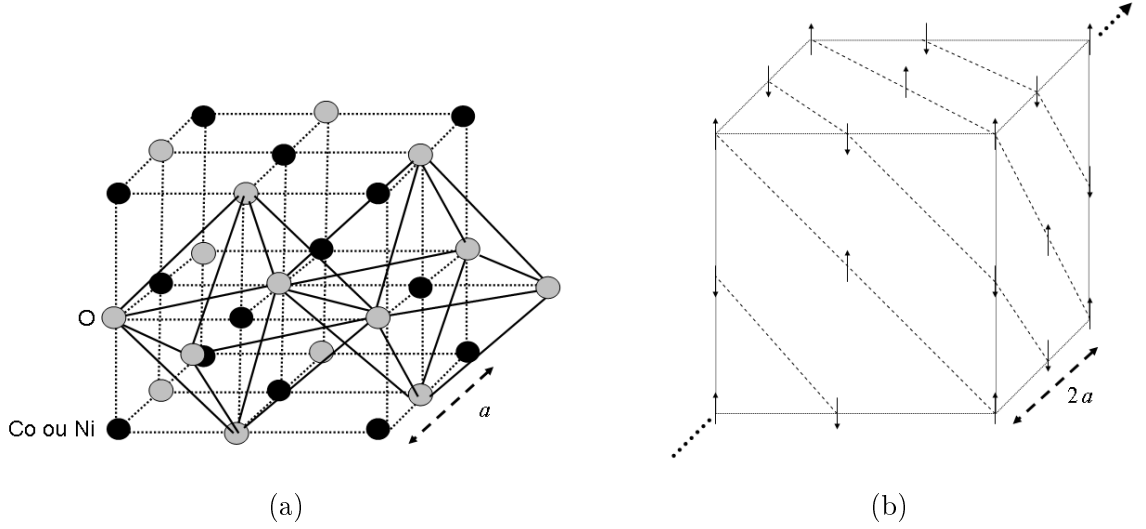


FIG. 1.3 – Maille conventionnelle type blende de zinc ou NaCl

(a) : structure NaCl : deux réseaux cubiques faces centrées de paramètre de maille  $a=4,26$  Å pour CoO et 4,177 Å pour NiO décalés de la moitié de la longueur de la grande diagonale du cube ( $a\sqrt{3}/2$ ) dans la direction  $[111]$ , (b) : arrangement antiferromagnétique (AF) de spins en plans parallèles selon la direction  $[111]$  de la maille conventionnelle. Les spins ne sont portés que par les ions de transition.

CoO possède un ordre magnétique antiferromagnétique (AF) par plans. Afin d'expliquer l'ordonnement des spins en phase AF, il faut considérer la structure NaCl selon l'une des quatre directions équivalentes à  $[111]$  (flèche pointillée sur la figure 1.3(b)) dans lesquelles les plans d'ions  $O^{2-}$  alternent avec les plans d'ions métalliques. Les plans d'ions métalliques de spins hauts et bas alternent et forment un réseau AF en plans, voir par exemple référence [112]. Au-dessous de sa température de Néel  $\Theta_N=289$  K [109], CoO devient un isolant AF. Cette transition vers la phase AF induit des distorsions structurales, la symétrie de CoO devient tétragonale ( $c/a < 1$ , compression des octaèdres selon l'axe  $c$ ) comme expliqué dans la référence [102].

Chacun des ions  $Co^{2+}$  dans CoO possède un moment magnétique  $3,8\mu_B$  [69, 102], nettement plus élevé qu'un moment de spin pur qui serait égal à  $3\mu_B$ . Le moment orbital de CoO a été évalué par I. V. Solovyev et al. [114] à environ  $1\mu_B$ . La compression des octaèdres augmente le moment orbital en le localisant.

Dans les années 1950, des mesures de diffusion de neutrons ont permis de décrire l'arrangement des spins dans la phase AF de MnO, FeO, CoO et NiO [112, 102]. Les monoxydes de métaux de transition sont alors très étudiés de manière fondamentale pour leur structure magnétique comme des composés simples sur lesquels peuvent

être testés les modèles. P. W. Anderson [4, 5], entre 1959 et 1961, publia une nouvelle approche de l'antiferromagnétisme en considérant des solutions diluées d'ions magnétiques dans des métaux non magnétiques.

Des mesures XPS au seuil  $2p$  des métaux de transition pour MnO, CoO, NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O et ReO<sub>3</sub> ont été menées afin d'étudier leurs structures électroniques [126]. Elles mettent en lumière des satellites attribués à des excitations multi-électroniques, en particulier des transitions vers des états  $d$  excités. Ces mesures ont conclu à des caractéristiques communes : une séparation en énergie entre les bandes O( $2s$ )–O( $2p$ ) équivalente dans tous les oxydes étudiés et un recouvrement important entre les états  $2p$  de l'O et la bande  $d$  des métaux, étroite, de l'ordre de 1,2 eV de largeur pour NiO. Ce recouvrement est très proche du niveau de Fermi des oxydes et y joue probablement un rôle.

Les études en photoémission au seuil  $L_{2,3}$  [108, 109, 95] ou en photomémission de cœur au seuil  $2p$  [83] du Co ont permis de confirmer la nature de transfert de charge du gap de CoO ainsi que l'hybridation des bandes  $3d$  avec les états de symétrie  $p$  des ions O<sup>2-</sup>. Des mesures EELS ont permis d'avoir accès aux excitations de champ cristallin [48, 38]. Par ailleurs, des expériences d'absorption au seuil  $L_{2,3}$  du Co [28] ont permis d'extraire des paramètres de champ cristallin. M. Magnuson et al. [86] ont effectué des mesures de RIXS au seuil  $2p$  du Co en 2002 dans lesquelles ils mettent en évidence des structures liées aux excitations de transfert de charge. Quelques calculs multiplets [32] ou de cluster [83] accompagnent ces expériences.

D'une manière générale, CoO n'est étudié que sur le plan fondamental et en comparaison ou complément d'autres mesures et matériaux, en particulier pour approfondir la compréhension des phénomènes de corrélation électroniques. Le nombre réduit de composants chimiques et l'apparente simplicité de sa structure cristalline en fait un bon candidat au même titre que NiO.

## 1.3 NiO

NiO cristallise lui aussi en structure NaCl (figure 1.3(a)) avec un paramètre de maille de 4.177 Å. Il est très difficile d'obtenir des composés parfaitement stœchiométriques, ils ont tendance à absorber de l'O en excès. Par exemple, NiO stœchiométrique (seul oxyde stable du système Ni–O) est de couleur verte et très bon isolant, l'excès d'O le rend noir et semi-conducteur. Je ne tiendrais pas compte de l'excès d'O probable de nos échantillons dans la suite.

Les ions Ni possèdent une valence égale à +2 et sont, comme les ions Co<sup>2+</sup> dans CoO, en configuration HS [6]. Les 8 électrons de leur couche  $d$  sont appariés dans la couche  $t_{2g}$  et célibataires dans la couche  $e_g$ . Le remplissage symétrique des orbitales ne donne pas lieu à une distorsion de Jahn–Teller. Chaque ion Ni<sup>2+</sup> porte un spin total  $S$  égal à 1. Ils s'ordonnent en réseau AF par plans comme pour CoO

(cf. figure 1.3(b)). Le moment magnétique de chaque ion  $\text{Ni}^{2+}$  est de  $\sim 1,9\mu_B$ , ce qui dans leur cas est plus faible que le moment de spin pur qui devrait être égal à  $2\mu_B$ . NiO est un isolant AF dont la température de Néel  $\Theta_N$  égale à 523 K [23] est particulièrement élevée. La symétrie du cristal diminue pour devenir rhomboédrique ( $\alpha > 90^\circ$ ) lors de la transition de phase haute température vers la phase AF [102].

Dès 1959, des mesures optiques sur NiO permettent d'extraire un paramètre de champ cristallin 10 Dq de  $\sim 1,1$  eV pour NiO à une température de 300 K [93]. Les calculs multiélectroniques postérieurs basés sur des mesures d'absorption au seuil  $L_{2,3}$  du Ni [45] ou des mesures EELS [48, 38] sont en accord avec cette valeur. Mais, l'absence de théorie unifiée permettant de modéliser de façon cohérente les monoxides de métaux de transition et les interprétations parfois contradictoires des expériences sont mises en avant [51, 63].

La première expérience de RIXS sans trou de cœur dans l'état final a été effectuée par C.-C. Kao en 1996 au seuil K du Ni dans NiO [73]. Il a mis en évidence l'augmentation de la section efficace et souligné son importance pour l'étude des excitations électroniques. Elle a été suivie par des mesures au seuil  $L_{2,3}$  du Ni [45, 85, 16]. Des structures liées au transfert de charge sont visibles.

CoO et NiO ne peuvent être correctement décrits qu'avec des modèles prenant en compte les effets multiélectroniques. Les excitations proviennent simultanément de transitions intra-atomiques comme les excitations de champ cristallin entre états  $d$  et de transitions inter-atomiques comme les excitations de transfert de charge. L'interprétation des spectres XANES de L. Grunes a été corroborée par de nombreux travaux ultérieurs [92, 48]. Pour toutes ces expériences, le manque de simulations numériques capables d'apporter de nouveaux éléments validants ou invalidants se fait sentir. Ce secteur de recherche est actuellement très actif [107]. Les états  $3d$  des métaux de transition dans ces oxydes sont divisés en deux bandes, la plus basse en énergie est occupée tandis que l'autre est vide, dont la différence d'énergie est liée à la répulsion coulombienne  $U$ . Mais ce n'est pas le paramètre  $U$  qui décide du caractère isolant de l'oxyde car la bande  $2p$  des ions O s'insère entre elles.

## 1.4 CuO

Cu est le voisin immédiat de Ni dans la série des éléments de transition 3d. A l'état atomique, il possède 29 électrons avec une anomalie de remplissage dans son état atomique, le niveau d'énergie  $4s$  n'a qu'un électron (au lieu des deux attendus) et la couche  $3d$  est pleine (soit 10 électrons alors que seuls 9 y sont attendus) donnant la configuration électronique :  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . Selon le diagramme de phase du système Cu-O, deux oxydes sont stables à l'état solide :  $\text{Cu}_2\text{O}$  (la cuprite) et CuO

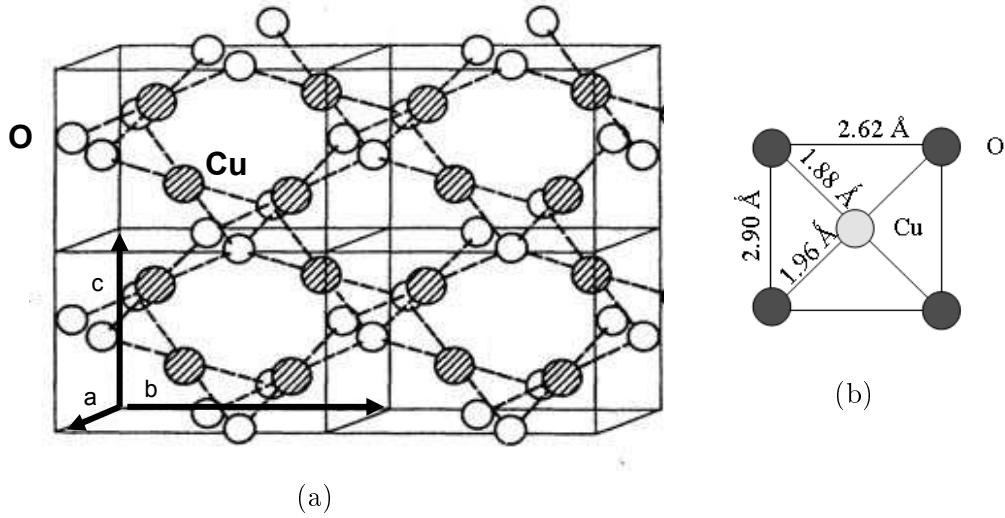


FIG. 1.4 – (a) : **Structure du CuO** : figure provenant de la référence [20],  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les paramètres de la maille monoclinique, chaque ion Cu est le centre d'un parallélogramme composé de quatre ions O, (b) : **parallélogramme CuO<sub>2</sub>**, les diagonales constituent les chaînes O–Cu–O orientées selon  $[110]$  ou  $[\bar{1}10]$ , les distances interioniques proviennent de la référence [14].

(la ténorite). Nous avons choisi d'étudier la ténorite car le nombre d'oxydation du Cu dans cet oxyde est le même que dans le cuprate La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> auquel je me suis intéressé pendant ma thèse. La valence de Cu est de +2 et celle de O est de -2. Les configurations électroniques respectives des deux éléments sont donc : [Ar] 3d<sup>9</sup> pour le Cu et [Ne] pour l'O. Sa structure monoclinique (groupe d'espace 15, C2/c) est représentée figure 1.4 avec [99] :  $a = 4,6837 \pm 0,005$  Å,  $b = 3,4226 \pm 0,0005$  Å,  $c = 5,1288 \pm 0,0006$  Å, et  $\beta = 99,54 \pm 0,01$  °.

CuO est un isolant dont le gap optique a été évalué entre 1,4 et 1,7 eV [20]. Il présente un ordre AF longue distance au-dessous de  $\Theta = 230$  K, sa température de Néel [50]. Les ions Cu<sup>2+</sup> occupent le centre d'octaèdres très distordus composé d'ions O<sup>2-</sup>. Les ions des deux espèces forment des chaînes O–Cu–O reliées entre elles par les O. Ces chaînes traversent la structure dans les directions  $[110]$  et  $[\bar{1}10]$ , figure 1.4(a). Les deux orientations alternent dans la direction  $[001]$  et sont empilées par type selon  $[010]$  avec une distance interréticulaire de 2,7 Å. Chaque chaîne de type  $[110]$  ou  $[\bar{1}10]$  est liée à deux chaînes de type  $[\bar{1}10]$  et  $[110]$ , respectivement, par chacune de ses extrémités. Les éléments de base dans le cristal CuO sont les parallélogrammes CuO<sub>2</sub> constitués par la base des octaèdres. Ils sont souvent assimilés à des carrés par souci de simplicité et pour comparaison avec les oxydes supraconducteurs. En effet, ces plans CuO<sub>2</sub> se retrouvent dans tous les

oxydes supraconducteurs dans lesquels ils sont le siège de la supraconductivité. Les distances interatomiques des parallélogrammes  $\text{CuO}_2$  sont les plus faibles des structures donc, les effets de corrélation y sont les plus forts [14], voir figure 1.4(b).

Leur configuration électronique laisse un électron célibataire sur les orbitales  $e_g$ , tous les autres étant appariés. Il en résulte une distorsion de Jahn–Teller importante qui entraîne une diminution de la symétrie du site. La symétrie quadratique réorganise les deux niveaux  $3d$  initiaux en quatre niveaux d'énergie comme illustré sur la figure 1.1(c). L'électron célibataire est de plus à l'origine des spins  $S$  de  $1/2$  par ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

$\text{CuO}$ , comme d'autres matériaux corrélés, est connu pour tenir en échec la théorie des bandes depuis 1937 [27]. Mais, depuis la fin des années 1980, il y a une recrudescence d'études le concernant, en lien direct avec la découverte des supraconducteurs à haute température critique par J. G. Bednorz et K. A. Müller en 1986. D'autres calculs sont venus confirmer que les modèles monoélectroniques ne peuvent pas décrire  $\text{CuO}$  [43]. Les calculs permettant de prendre en compte la répulsion coulombienne sont alors proposés [35, 42].

Dès 1980, des simulations de spectres XANES avec des calculs *ab initio* permettent à R. A. Bair et W. A. Goddard [10] de proposer une interprétation à partir de la combinaison linéaire des configurations nominale en  $3d^9$  et de transfert de charge en  $3d^{10}\underline{L}$  pour l'état fondamental. Ils ont postulé que cette dernière était applicable à d'autres composés de Cu et de métaux de transition.

Plus récemment, des mesures d'absorption polarisées au seuil K du Cu [14] ont montré que les états donnant naissance au pic quadripolaire dans le spectre, avaient une symétrie majoritaire  $d_{x^2-y^2}$ . Les orbitales se situent dans les plans  $\text{CuO}_2$  communs à  $\text{CuO}$  et aux cuprates. Une étude RIXS au seuil  $L_3$  du Cu dans  $\text{CuO}$  [44] accompagnée de calculs multiplets a mis en évidence les excitations de champ cristallin à 1,7 eV au-dessus de l'état fondamental. H. Modrow et al. [90] ont publié en 2003 des simulations de spectres XANES sur les monoxydes de métaux de transition dont  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{CuO}$ . Les calculs sont basés sur une approche monoélectronique auto-cohérente où les effets multiélectroniques sont traités par des potentiels dans l'état final et une énergie auto-cohérente complexe. Les calculs reproduisent semi-quantitativement toutes les structures des spectres.

La structure monoclinique de  $\text{CuO}$  ne permet pas de le comparer aux autres monoxydes ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ) dont la structure est de type NaCl. Les fortes corrélations électroniques rendent délicats les calculs. De nombreuses études lui sont consacrées car la compréhension de sa physique au sens large et plus particulièrement de sa structure électronique permettrait une interprétation plus poussée des supraconducteurs à haute température critique.

## 1.5 la famille des cuprates LSCO

La famille des cuprates LSCO a pour formule chimique  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Le composé parent de toute la série est  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , qui dopé au Sr ou au Ba devient supraconducteur en dessous d'une température critique  $T_C$  et dans un intervalle de dopage dépendant du dopant. La famille LSCO fut l'une des premières à être mise au jour dès 1986 après que les recherches systématiques de J. G. Bednorz et K. A. Müller de phénomènes de supraconductivité à haute température critique dans des oxydes métalliques ont permis de trouver un comportement supraconducteur de ce type dans le système La-Ba-Cu-O [12].

Les paramètres de maille de la structure non dopée ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) sont [72] :  $a = b = 3,7873 \text{ \AA}$  et  $c = 13,2883 \text{ \AA}$  à 295K. La maille de référence pour toute l'étude est la maille tétragonale, c'est-à-dire que les axes [100] et [010] sont selon les liaisons Cu-O dans les plans  $\text{CuO}_2$ . La structure (simplifiée) de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et de ses dérivés est vue comme un empilement de blocs pérovskites décalés les uns par rapport aux autres de  $(a + b + c)/2$  comme l'illustre la figure 1.5(a). Les ions Cu occupent le centre d'octaèdres formés par les ions O. La valence nominale de chacun des ions dans le composé non dopé est : +3 pour La, +2 pour Cu et -2 pour O. En configuration  $3d^9$ , Cu, ne possède qu'un seul trou dans son orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ , toutes les autres sont pleines. Cette asymétrie de remplissage en fait un ion Jahn-Teller. Les octaèdres  $\text{CuO}_6$  de la structure sont allongés dans la direction perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$ . Cette distorsion lève la dégénérescence du niveau  $e_g$  en deux niveaux non dégénérés :  $3d_{3z^2-r^2}$  est stabilisé et  $3d_{x^2-y^2}$  déstabilisé, voir figure 1.1(c).

Etant donné que le rayon ionique de  $\text{Sr}^{2+}$  est très proche de celui de  $\text{La}^{3+}$ , les paramètres de maille changent peu avec  $x$  [19]. Avec le dopage la structure devient orthorhombique et l'image de l'empilement des blocs pérovskites n'est plus applicable.

Warren E. Pickett donne, dans son article de revue de 1989 [96], une explication détaillée du diagramme de phase de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  en fonction du dopage au Sr  $x$  et de la température représenté sur la figure 1.5. Voici les principales caractéristiques des deux phases tétragonale et orthorhombique observées.

A haute température (au-dessus de 500 K), la structure cristalline de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est tétragonale centrée, de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , appartenant au groupe ponctuel  $I4/mmm$ . La représentation simple est un empilement de blocs de pérovskite  $\text{LaCuO}_3$  décalés de  $(a/2, b/2, c/2)$  d'un bloc à l'autre, voir figure 1.5(a). Cet empilement ajoute un atome de La et d'O par unité de formule par rapport à la pérovskite. Il est aussi à l'origine de la baisse de symétrie car les atomes de La et d'O hors de la base des octaèdres ne forment pas des plans horizontaux [96]. Les ions Cu occupent les sites

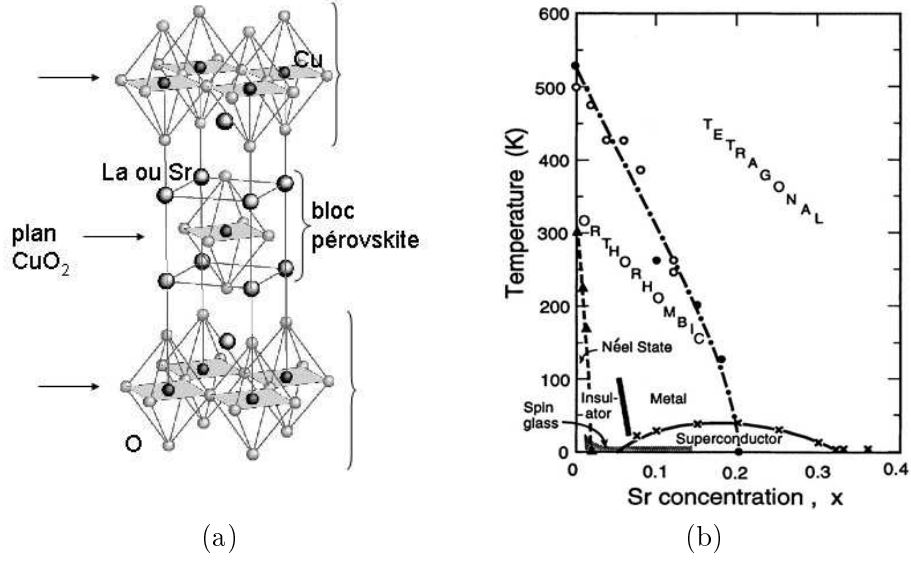


FIG. 1.5 – **Structure et diagramme de phase de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$**  (a) : structure [26]. Les flèches positionnent les plans  $\text{CuO}_2$ , les accolades indiquent les blocs pérovskites centrés alternativement sur les cations La ou Sr et Cu. (b) : Diagramme de phase de Keimer et al. [74].

$(0, 0, 0)$  en symétrie tétragonale ( $4/mmm$ ). Ils sont fortement liés aux quatre ions O dans le plan  $(x, y)$  ( $\text{O}_{xy}$ ), c'est-à-dire situés à  $(\pm 1/2, 0, 0)$  et  $(0, \pm 1/2, 0)$ . La distance les séparant est de  $1,89 \text{ \AA}$ . Les O occupant les deux sommets au-dessus et au-dessous de la base des octaèdres ( $\text{O}_z$ ) sont eux à une distance de  $2,43 \text{ \AA}$  de l'ion Cu.

Les ions  $\text{O}_z$  et les ions La sont situés à des sites  $(0, 0, z)$  de symétrie  $4mm$  dont le paramètre  $z$  n'est pas fixé par symétrie. Plusieurs études donnent une position en  $z$  égale pour les ions La à  $z(\text{La}) = 0,362c$  et pour les ions  $\text{O}_z$  une position de  $z(\text{O}_z) \simeq 0,182c$ . Tous les ions La étant équivalents dans la structure, l'ion La situé à  $(0, 0, 0,362c)$  est équivalent à celui situé à  $(0,5a, 0,5a, 0,138c)$ . Le décalage en hauteur entre les ions La et  $\text{O}_z$  se porte à  $(0,187-0,138)c \sim 0,6 \text{ \AA}$ . Les plans La- $\text{O}_z$  sont donc très ondulés dans cette phase.

En-dessous de  $500 \text{ K}$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  subit une transition structurale de la phase tétragonale (T) vers une phase orthorhombique (O) dont une seule face est centrée, soit, une structure  $Abma$ ,  $Bmba$  ou  $Cmca$ . Cette transition de phase T-O peut être très simplement vue comme la formation d'un superréseau  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ . Les nouveaux paramètres de maille sont  $a' = b' = \sqrt{2}a$  et  $c' = c$ . Afin de conserver l'axe orthorhombique  $c'$  parallèle à l'axe tétragonal  $c$ , W.E. Pickett a choisi la représentation cristallographique  $Abma$  qui n'est pas celle habituellement utilisée

pour cette symétrie. La distorsion consiste principalement en une rotation rigide de  $5^\circ$  des octaèdres  $\text{CuO}_6$  autour de l'axe tétragonal  $[1 -1 0]$ . Les octaèdres voisins alternent leur sens d'inclinaison autour de l'axe  $c$ . La symétrie diminue. Les ions La bougent le long de l'axe  $a'$  dans la direction d'un ion  $\text{O}_z$  d'un octaèdre qui a tourné vers lui.

Les paramètres de maille dans la phase O ne sont pas reliés à la symétrie, plusieurs estimations ont été effectuées à température ambiante avec des différences mineures dues à la stoechiométrie des échantillons étudiés. Par ailleurs, la distorsion des octaèdres implique qu'ils ne sont plus connectés les uns aux autres. Les faces centrées ne le sont plus selon une direction simple, elle se trouve dans le plan  $b'-c'$ .

Lorsque  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est dopé au Sr, la température de transition T-O baisse et pour les dopages supérieurs à 0,20, cette transition n'est plus observée [37].

Dans nos discussions ultérieures, nous considérerons une structure simplifiée de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et de ses dérivés. La rotation des octaèdres sera totalement négligée de même que bien souvent des ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{O}_z^{2+}$  seront considérés comme formant des plans parallèles aux plans  $\text{CuO}_2$ .

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  possède un ordre antiferromagnétique (AF) à longue distance à deux dimensions (2D) dans les plans  $\text{CuO}_2$  formés par la base des octaèdres et apparaissant en-dessous de sa température de Néel  $\Theta_N=330$  K. Le moment magnétique porté par chaque ion  $\text{Cu}^{2+}$  est de  $\mu=0,2-0,5\mu_B$  [31]. La température de Néel baisse très vite avec le dopage au Sr et plus aucun ordre AF n'est observé pour des dopages en Sr supérieurs à  $x=0,015$ , voir figure 1.5(b). A dopage plus élevé et toujours à basse température, un verre de spin apparaît : les spins n'ont plus d'ordre à longue distance mais conservent localement une orientation déterminée. Cette phase est encore très mal connue et décrite. Puis, en augmentant encore le dopage, des comportements supraconducteurs sont visibles pour un dopage égal à  $x=0,056$ , à une température proche de 0 K d'abord puis à plus haute température avec l'augmentation du dopage. L'évolution de la température critique passe par un maximum pour un dopage d'environ  $x=0,15$  avec  $T_C$  égale 38 K et redescend jusqu'à ce que la supraconductivité disparaisse complètement à un dopage de  $x=0,32$ . A plus fort dopage, le composé se trouve dans une phase appelée "métal normal". Les domaines de dopage les plus étudiés ont été ceux des phases d'ordre AF car les phénomènes qui président à l'arrangement des spins ne sont pas compris et, supraconductrice afin de mettre au clair les propriétés de transport. Ces changements de phase ne sont qu'à des températures inférieures à 40 K. Dès que l'ordre AF longue distance est détruit par le dopage, les composés LSCO deviennent métalliques.

Depuis 1986, l'année de la découverte de la supraconductivité dans le système La-Ba-Cu-O puis La-Sr-Cu-O, de très nombreuses études ont été menées. Des calculs de bandes de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ont été menés en utilisant la méthode LAPW (Linear



Augmented Plane Wave) [88, 127, 72, 96], des spins polarisés auto-cohérent non magnétique et magnétique avec un moment  $\mu=0,37\mu_B$  [52] ou de cluster [35]. Ces travaux ont permis, dès le départ, de mettre en évidence l'importance des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du Cu pointant vers les orbitales  $2p_{x,y}$  des ions  $O_{xy}^{2-}$  dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Les premiers états vides sont constitués d'orbitales  $3d$  du Cu et  $2p$  des  $O_{xy}$  fortement hybridées. Ce résultat place le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  parmi les isolants de transfert de charge. La modélisation des spectres expérimentaux reste encore difficile [79]. Différentes études d'absorption XAS au seuil K du Cu [119, 78] ont été interprétées de façon différente, j'y reviens en détail au chapitre 5.

Des mesures de neutrons ont montré que les réseaux AF pouvaient être considérés comme un empilement de réseaux AF à 2D, indépendants les uns des autres, contenus dans les plans  $\text{CuO}_2$  formant la base des octaèdres de coordination des ions métalliques [110]. Le dopage au Sr du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  induit un manque d'électrons dans la structure, c'est-à-dire des trous. Ces trous se retrouvent dans les plans infinis  $\text{CuO}_2$  où ils sont à l'origine de la supraconductivité.

Depuis sa découverte, l'intérêt porté à la famille LSCO n'a pas faibli. Les mesures récentes s'orientent vers la dynamique des excitations par des mesures RIXS au seuil K [1, 76, 77] et au seuil  $L_3$  [44].

## 1.6 Les nickelates

Les nickelates de formule  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  sont des composés isostructuraux des cuprates malgré des propriétés électroniques différentes. Contrairement aux cuprates, quel que soit le degré de dopage et la température auxquels sont soumis les nickelates, ils ne présentent aucun comportement supraconducteur. Les composés de la famille ne deviennent métalliques qu'à un dopage au moins égal à  $x=0,8$  [33, 103].

La substitution du Cu par le Ni engendre des modifications de la structure pérovskite :  $\text{Ni}^{2+}$  possède une configuration  $3d^8$  HS. Ses deux orbitales les plus élevées en énergie,  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{3x^2-2z^2}$ , sont chacune à moitié remplie. Les spins des deux électrons célibataires sont parallèles conformément au principe d'exclusion de Pauli. Comme dans NiO, chaque ion Ni porte un spin total  $S = 1$ . Cette configuration électronique symétrique implique une déformation des sites métalliques octaédriques moindre que dans les cuprates :  $\text{Ni}^{2+}$  n'est pas un ion Jahn-Teller. Les paramètres de maille pour le nickelate non dopé sont :  $a = b = 3,9 \text{ \AA}$  et  $c = 12,54 \text{ \AA}$  à température ambiante [62]. La distorsion de l'octaèdre est donnée par la comparaison des distances des ions Ni et O dans le plan et hors plan :  $\text{Ni-O}_{x,y} = 1,88 \text{ \AA}$  et  $\text{Ni-O}_z = 2,25 \text{ \AA}$  [56].

La structure et les propriétés électroniques et magnétiques du système La-Ni-O dopé au Sr ou non dopé ont été étudiées par diffraction de poudre [62, 58, 116],

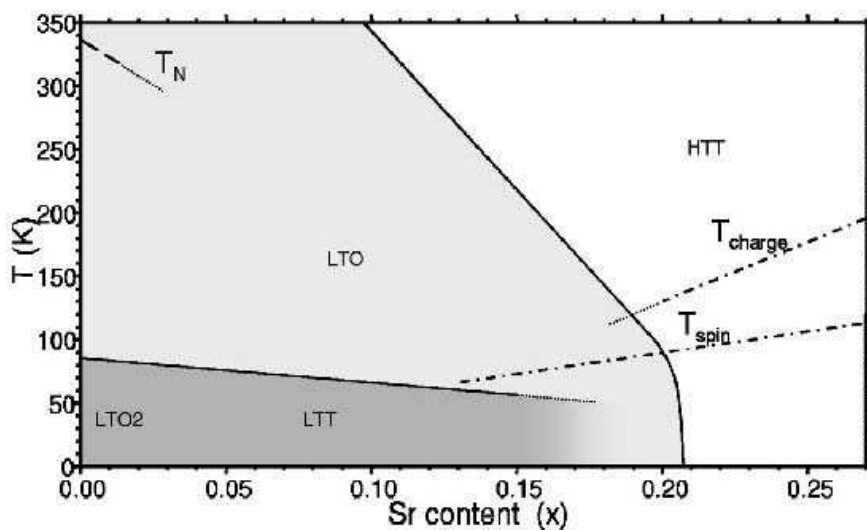


FIG. 1.6 – **Diagramme de phase de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .** Source : M. Hücker et al. [62]. LTT : phase tétragonale basse température (Low Temperature Tetragonal), LTO : phase orthorhombique basse température (Low Temperature Orthorhombic), HTT : phase tétragonale haute température (High Temperature Tetragonal).

de neutrons [81, 101] réflectivité [100], spectroscopie Raman [15] et par calcul [131]. Plusieurs composés sont stables  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ . Il existe trois phases selon la température dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (cf. figure 1.6) : une phase tétragonale basse température (LTT), une phase orthorhombique basse température (LTO) et une phase tétragonale haute température (HTT) [62].  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  non dopé présente deux transitions structurales : la première, à  $T \simeq 770$  K, le transforme d'une phase tétragonale ( $F4/mmm$ ) à une phase orthorhombique ( $Bmab$ ) et la deuxième, à  $T \simeq 80$  K, de la phase orthorhombique vers une autre phase tétragonale ( $P4_2/ncm$ ) [101].

$\text{La}_2\text{NiO}_4$  est un isolant AF dans la LTO en dessous de sa température de Néel  $\Theta_N = 328 \pm 1$  K [131]. Les spins  $S=1$  portés par les ions  $\text{Ni}^{2+}$  sont organisés en réseau AF à trois dimensions avec des comportements 2D marqués [2, 11]. Ils forment des plans AF  $\text{NiO}_2$  équivalents à ceux formés par les spins  $S = \frac{1}{2}$  des ions Cu dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Le moment magnétique mesuré par ion  $\text{Ni}^{2+}$  est de  $1,58 \pm 0,1 \mu_B$  [101, 131].

Des études d'absorption au seuil K du Ni [103, 104, 56], au seuil L [80], d'absorption optique [66], ou de photoémission [33, 66] ont permis d'affirmer le caractère bidimensionnel des plans  $\text{NiO}_2$  de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est un isolant de transfert de

charge de gap environ 4 eV [33], son état fondamental est décrit par une combinaison linéaire de la configuration électronique nominale  $3d^8$  et celle de transfert de charge  $3d^9\bar{L}$  [103]. La distance interatomique Ni–O<sub>z</sub> se réduit sous l’influence du dopage [104, 56]. Les paramètres de champ cristallin 10 Dq=1,60 eV, 4 Ds=0,7 eV et Dt=0 eV reproduisent les spectres expérimentaux au seuil 2p du Ni [80].

V. I. Anisimov et al. [6] ont calculé, par la méthode de LDA+U, les densités d’états totales et partielles de toutes les bandes d’énergie impliquées dans la bande de valence de La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. Ils en concluent que chaque site Ni présente obligatoirement un spin  $S=1$ , la configuration  $S=0$  n’étant pas stable. Les calculs en utilisant le modèle de Hubbard à trois bandes permettent de reproduire quelques uns des phénomènes d’ordre observés dans les nickelates dopés mais l’accord n’est pas parfait [128]. Des calculs de densité locale de spins ont par ailleurs montré que les propriétés magnétiques et électroniques de La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> dépendaient du rapport entre les distances Ni–O<sub>z</sub> et Ni–O<sub>xy</sub>, c’est-à-dire de l’intensité de la distorsion de l’octaèdre NiO<sub>6</sub> [52].

## 1.7 Conclusion

Les différents échantillons ont tous en commun une bande 3d incomplète et un ordre AF longue distance. CoO et CuO sont au-dessus de leur température de Néel  $\Theta_N$  respectivement de 292 et 238 K à température ambiante. La répulsion coulombienne et les corrélations électroniques font d’eux des matériaux corrélés pour lesquels la physique est encore insuffisamment comprise.

Dans nos études, les échantillons ont eu des provenances diverses. Les échantillons de CoO et de NiO sont des monocristaux de chez MateK GmbH. Le monocristal de CuO nous a été prêté par Roger Ward du Clarendon Laboratory d’Oxford (Royaume-Unis). Enfin les échantillons monocristallins de La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> et de La<sub>1,927</sub>Sr<sub>0,073</sub>CuO<sub>4</sub> ont été synthétisés par S.-W. Cheong du Department of Physics and Astronomy, Rutgers, The State University of New Jersey, aux Etats-Unis.

Nos échantillons La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> et La<sub>1,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>NiO<sub>4</sub> ont été synthétisés par Guy Dhalenne au Laboratoire de Physico-Chimie de l’Etat Condensé, Paris XI, Orsay. Les nickelates sont des composés définis à température de fusion congruente (bien que le diagramme de phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO ne soit pas connu) : à la stœchiométrie fixée (composé défini), la phase liquide possède la même composition que la phase solide (température de fusion congruente), par opposition aux cuprates.

## Chapitre 2

# La spectroscopie RIXS

### 2.1 Introduction

La diffusion inélastique des RX est une technique expérimentale à deux photons : un photon entrant (incident) et un photon sortant (diffusé). Son principe est schématiquement représenté figure 2.1. Le principe, très général, est applicable pour la diffusion résonante ou non résonante, quelle que soit la nature des particules du faisceau incident (RX, neutrons, électrons...). Le faisceau incident, défini par son énergie  $\hbar\omega_1$ , son vecteur d'onde  $\vec{k}_1$ , et éventuellement son vecteur unitaire de polarisation  $\vec{\epsilon}_1$ , est diffusé par l'échantillon. Seuls les photons se trouvant à l'intérieur d'un angle solide  $d\Omega$  dans la direction déterminée par les angles  $2\theta$  et  $\phi$  sont détectés (le détecteur possède une taille finie). Le faisceau diffusé est caractérisé par son énergie  $\hbar\omega_2$  et son vecteur d'onde  $\vec{k}_2$ , la polarisation n'étant pas détectée. La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement impose que l'on ait :

$$\hbar\vec{q} = \hbar(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \quad (2.1)$$

$$\hbar\omega = \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 \quad (2.2)$$

$\hbar\omega$  est l'énergie transférée à l'électron cible pendant le processus de diffusion et  $\hbar\vec{q}$  est le moment transféré<sup>1</sup>.

La spectroscopie RIXS est un processus du deuxième ordre dans lequel un photon incident excite un électron à un seuil d'absorption. A la suite de cette excitation, le système se désexcite et perd de l'énergie. L'énergie libérée peut l'être soit par un électron qui est envoyé dans le continuum d'énergie (spectroscopie Auger résonante), soit par un photon émis lors d'une désexcitation radiative d'un électron du système. L'effet Auger et la fluorescence sont en compétition lors de l'excitation d'un électron à un seuil, voir figure 2.2. Le premier est dominant pour

---

<sup>1</sup>Dans la suite je serai amenée à prendre  $\hbar$  égal à 1, donc, le moment de transfert et le vecteur d'onde transféré auront algébriquement la même expression

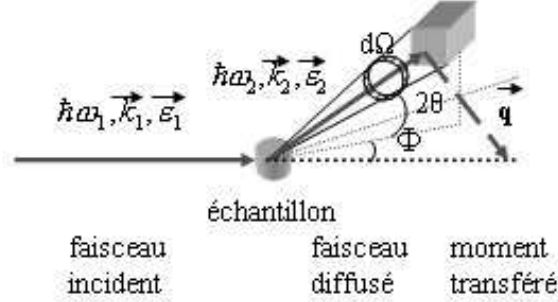


FIG. 2.1 – **Principe de la diffusion inélastique** Un faisceau incident  $\{\hbar\omega_1, \vec{k}_1, \vec{\epsilon}_1\}$  est diffusé par l'échantillon qui émet un faisceau diffusé  $\{\hbar\omega_2, \vec{k}_2, \vec{\epsilon}_2\}$ . L'énergie et la quantité de mouvement sont conservées.

les éléments légers, c'est-à-dire pour des seuils d'absorption à faible énergie (inférieur à 10 keV) et diminue jusqu'à  $\sim 50\%$  pour Co, Ni et Cu. La fluorescence est dominante pour les éléments lourds, c'est-à-dire pour des énergies d'excitation supérieures à 10 keV. La désexcitation d'un électron excité au seuil K du Co, Ni ou Cu ( $Z=27$  à  $29$ ) à environ 50% de chance de se faire de façon radiative.

Les mesures XANES, processus du premier ordre, préparent à toute mesure RIXS. L'absorption XANES permet d'accéder aux états électroniques inoccupés ainsi qu'à la symétrie locale des espèces chimiques sondées [57]. Les spectres couvrent typiquement un intervalle en énergie allant du pré-seuil jusqu'à 30 ou 40 eV au-dessus du seuil proprement dit.

Dans la spectroscopie XANES, un électron est promu vers un niveau d'énergie inoccupé par un photon d'une énergie correspondant à un seuil d'absorption. Les mesures peuvent être effectuées directement en transmission en plaçant un détecteur dans l'alignement du faisceau incident après que les photons ont interagi avec l'échantillon ou indirectement par les processus induits par l'absorption tels que la fluorescence. Cette dernière provient de la désexcitation radiative d'un électron des couches supérieures au trou de cœur induit par l'absorption. Elle est largement préférée aux mesures directes dans le cas d'échantillons épais ou très dilués car la longueur de pénétration des RX n'est que de quelques  $\mu\text{m}$  aux énergies des seuils K des métaux de transition alors que les échantillons ont des épaisseurs de l'ordre du mm.

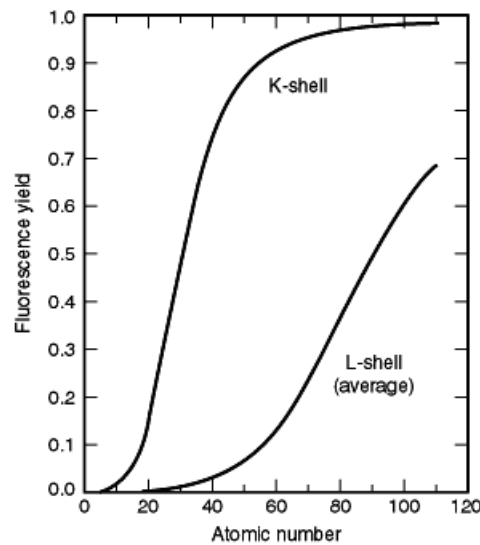


FIG. 2.2 – **Rendement de fluorescence** d'après [118] Pour les éléments légers, l'effet Auger est très majoritaire. Il atteint environ 50% au seuil K pour la série  $3d$  des métaux de transition et devient complètement négligeable pour les éléments lourds.

L'absorption XANES est chimiquement et orbitalement sélective puisqu'un seuil d'absorption correspond à une transition particulière d'un élément précis. Elle permet ainsi d'obtenir des informations sur l'environnement de cet élément dans le matériau sondé. Les spectres XANES permettent de repérer en énergie les transitions (donc résonances) intéressantes. Ces énergies sont prises comme énergie incidente dans les mesures RIXS.

En ce qui concerne la spectroscopie RIXS, l'énergie incidente des photons  $\hbar\omega_1$  ainsi que l'énergie émise  $\hbar\omega_2$  peuvent varier. Le processus en deux étapes (absorption puis émission) permet de maintenir constante l'une des deux énergies en faisant varier l'autre. Dans RIXS, les mesures portent sur des pertes d'énergie. L'énergie incidente  $\hbar\omega_1$  est donc maintenue constante et la variation concerne  $\hbar\omega_2$ . La sélectivité chimique et orbitale de RIXS se manifeste à travers le choix de l'énergie incidente des photons comme pour la spectroscopie XANES. Cette sélectivité est cependant renforcée par la possibilité d'analyser en énergie les photons émis. Un photon émis à une énergie précise correspond à une désexcitation spécifique entre deux couches d'énergie.

Il ressort que la spectroscopie RIXS permet :

- de choisir un état intermédiaire précis grâce à l'énergie incidente des photons.

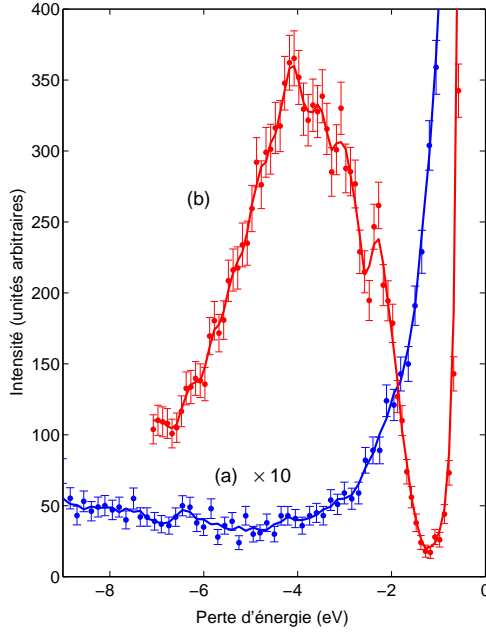
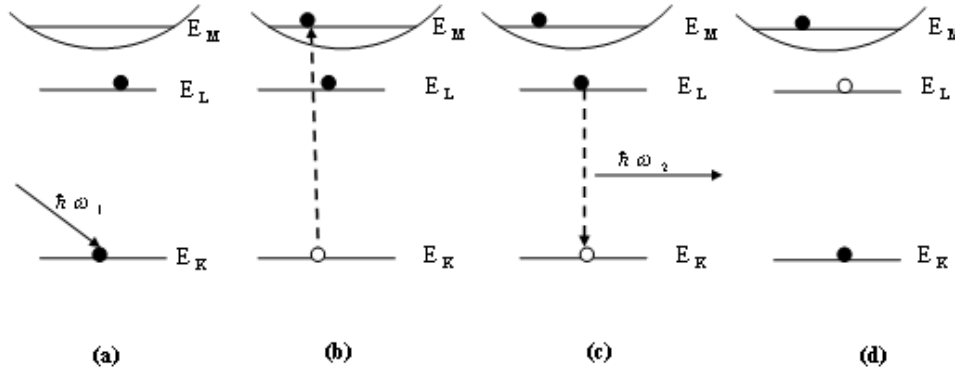


FIG. 2.3 – **Spectres de diffusion inélastique dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .** (a) : mesures hors résonance : 8206 eV, l'intensité du spectre a été multipliée par 10, (b) : spectre résonnant au seuil K du Cu : 8992 eV. Les mesures ont été effectuées sur BL12XU à Spring-8 en juin 2004 et avril 2005. Le temps de comptage est de 60s. pour les deux spectres.

- de choisir une transition particulière donc un état intermédiaire par la détection en énergie des photons diffusés spécifiques. Il en découle la sélectivité chimique et orbitale : l'énergie des photons incidents (seuil d'absorption) définit non seulement un élément chimique mais aussi une bande d'énergie précise donc, une orbitale. La sélection orbitale peut être affinée avec des mesures polarisées.
- dans le cas des RX durs, grâce à leur pouvoir pénétrant, d'étudier l'échantillon en température, pression et tout autre environnement particulier.
- de mesurer une dispersion sur une zone de Brillouin (BZ) complète. Le vecteur d'onde des photons incidents  $k_i$  et l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau sur l'échantillon sont découplés, comme je l'explique avec l'équation 2.3 de la section 2.3.1. Par ailleurs, le vecteur d'onde transféré  $q$  est grand, il est donc possible de balayer une BZ.
- un accès aux transitions quadripolaires privilégié comme je le montre au chapitre 4.

## 2.2 Expériences en RIXS

Le processus RIXS comprend deux étapes illustrées figure 2.4. Un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_1$  excite un électron de cœur (couche d'énergie  $E_K$ ) dans un état vide d'énergie  $E_M$ . Un électron d'une couche d'énergie supérieure à  $E_K$  vient combler le trou laissé vacant et émet un photon d'énergie  $\hbar\omega_2$  égale à la différence d'énergie entre son niveau d'origine  $E_L$  et le niveau d'énergie  $E_K$ . Deux possibilités

FIG. 2.4 – **Modèle de la diffusion RIXS**

(a) : Etat initial (fondamental) de l'échantillon d'énergie  $E_i$ . Un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_1$  excite un électron des couches de cœur d'énergie  $E_K$  sur un état vide d'énergie  $E_M$ .  
 (b) : L'électron cible transite dans un état vide de l'échantillon : état intermédiaire d'énergie  $E_m$  équivalent à l'état final de XAS.  
 (c) : Un électron appartenant à une couche supérieure en énergie à la lacune laissée par l'électron excité vient la combler et émet un photon d'énergie  $\hbar\omega_2$ .  
 (d) : Etat final du système d'énergie  $E_f$  après le processus de diffusion RIXS : il y a une lacune dans une des couches de l'atome, le système est dans un état excité.

se présentent alors selon la valeur du transfert d'énergie  $\hbar\omega$  :

- l'électron qui se désexcite de façon radiative provient du même niveau d'énergie que celui sur lequel l'électron cible a été excité : il émet un photon d'énergie égale à  $E_M - E_K$  c'est-à-dire égale à l'énergie du photon incident  $\hbar\omega_1$ . Dans ce cas, le processus est dit élastique car le transfert d'énergie est nul. Le pic élastique contient aussi des processus quasiélastiques à pertes d'énergie non détectables avec notre résolution. Ces pertes d'énergies sont liés aux phonons.
- l'électron qui se désexcite de façon radiative provient d'une couche différente de celle sur laquelle l'électron cible a été excité : son énergie est nécessairement inférieure à  $E_M$ . Le photon émis lors de la désexcitation a donc une énergie inférieure à celle du photon incident  $\hbar\omega_1$ , égale à  $\hbar\omega_2 = E_L - E_K$ . Dans ce cas, le processus est dit inélastique car le transfert d'énergie est non nul et détectable à notre résolution.



Dans son état final, le système possède le même nombre d'électrons que dans son état initial avec, pour le cas d'une diffusion inélastique, un trou dans l'une de ses couches électroniques (figure 2.4(d)).

Le processus inélastique se divise lui-même en deux cas. Dans le premier, l'électron qui comble le trou de cœur vient d'une couche profonde, par exemple  $2p$  dans les métaux de transition. L'état final possède un trou de cœur qui interagit avec les électrons du cortège électronique. L'énergie mesurée n'est pas directement celle liée à la désexcitation de l'électron, il faut considérer le potentiel électron-trou. Dans le deuxième cas, l'électron à l'origine de l'émission du photon diffusé appartient aux couches peu profondes, comme par exemple les couches  $3d$  occupées dans les métaux de transition. Le trou de l'état final, situé dans les couches peu profondes interagit moins avec les électrons du cortège et l'énergie du photon détecté est celle de la transition effectuée. L'accès aux états excités de l'échantillon est ainsi direct.

C'est ce dernier cas qui nous intéresse dans ce travail. Nous voulons avoir accès à des pertes d'énergie relatives aux premiers états vides dans des composés oxydés de métaux de transition de la première série. Elles sont de l'ordre de 1 eV, donc proches du pic élastique qui est de loin la structure la plus intense sur un spectre. Il est donc essentiel d'avoir une haute résolution expérimentale.

L'expérimentateur joue sur deux grandeurs physiques lors d'une mesure RIXS : l'énergie des photons incidents  $\hbar\omega_1$  et le moment de transfert  $q$ . Il y a donc deux types d'étude possible, l'étude «en énergie» et l'étude «en dispersion». Dans l'étude en énergie, le moment de transfert  $q$  est maintenu constant pendant que l'énergie incidente des photons  $\hbar\omega_1$  balaie un intervalle d'énergie proche d'un seuil d'absorption. Différents états intermédiaires sont atteints lors des changements d'énergie incidente. Ces mesures permettent de repérer les structures résonantes dont la dynamique est mesurée avec l'étude en dispersion. L'étude «en dispersion» consiste à faire varier le moment de transfert  $q$  dans une zone de Brillouin (BZ) tandis que l'énergie  $\hbar\omega_1$  des photons incidents reste constante. Elle permet de suivre la dynamique d'excitations données, repérées sur les mesures en énergie.

La première mesure RIXS s'abstrayant du trou de cœur a été effectuée en 1996 par C.-C. Kao [73] sur NiO. La figure 2.3 l'illustre sur notre échantillon de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les mesures ont été effectuées sur BL12XU à Spring-8 au Japon en juin 2004 et avril 2005. Le spectre (a) est une mesure non résonante à une énergie incidente de 8206 eV (c'est-à-dire, loin de tout seuil d'absorption des éléments de l'échantillon). Son intensité a été multipliée par 10. Le spectre (b) est résonant au seuil K du Cu (8992 eV). Le temps de comptage sur chaque point est de 60 s. dans les deux cas. Le spectre (b) présente différentes structures se détachant nettement du bruit de fond. Il existe un facteur  $\sim 70$  en intensité entre les mesures résonantes

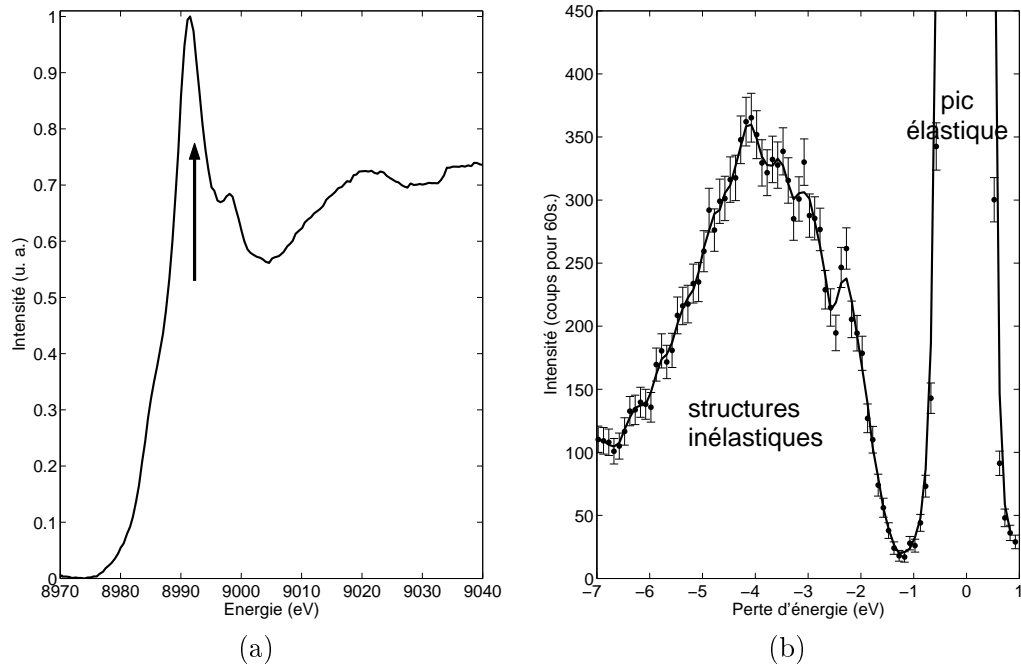


FIG. 2.5 – **Allure d'un spectre RIXS.** Mesures sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Spring-8, juin 2004. (a) : spectre XAS, la flèche indique l'énergie incidente utilisée pour la mesure de (b), (b) : RIXS, énergie incidente 8992 eV. L'intensité est représentée en fonction de l'énergie. Le pic élastique se situant à l'énergie incidente est la caractéristique du spectre la plus intense. Les structures inélastiques sont à énergie plus basse (les photons perdent de l'énergie par rapport à celle du photon incident).

et non résonantes.

Un exemple de mesure RIXS est donnée figure 2.5. Un spectre RIXS au seuil K du Cu dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (panneau (b)) accompagné du spectre XANES en fluorescence totale au seuil K du Cu dans le même matériau (panneau (a)). Dans les deux mesures, la polarisation  $\epsilon$  est linéaire et perpendiculaire au vecteur d'onde des photons incidents. Les mesures sont donc polarisées.

L'énergie incidente des photons pour la mesure RIXS est de 8992 eV, indiquée par la flèche sur la figure 2.5(a). Le pic élastique correspond à  $(a)=(d)$  dans la figure 2.4, un électron de la couche  $E_M$ , où a été excité l'électron cible du photon incident, se désexcite et vient combler le trou de cœur. Par contre, si l'électron à l'origine de la désexcitation radiative provient des couches appartenant à un autre niveau d'énergie ( $(a) \neq (d)$ ), le photon émis possède une énergie moindre que le photon incident, il est donc détecté à une énergie inférieure à celle du pic élastique et donne naissance aux structures inélastiques du spectre. Ce sont elles qui sont l'objet de notre attention. Le pic élastique donne le zéro en énergie pour le spectre.

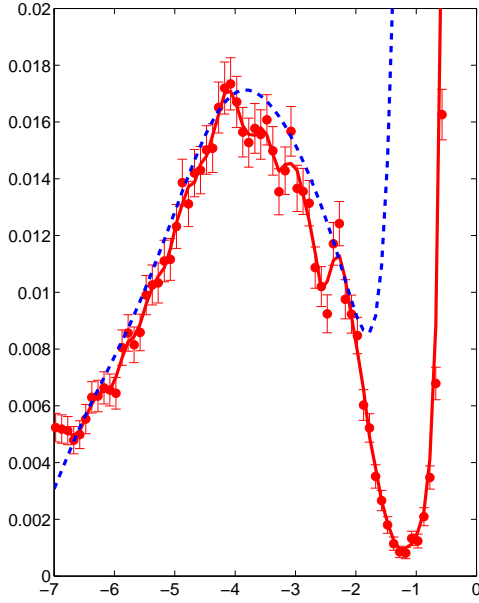


FIG. 2.6 – **Comparaison basse et haute résolution.** Le spectre à basse résolution (ligne tiretée) ne présente qu’une seule structure tandis que le spectre à haute résolution (ligne pleine) permet de distinguer plusieurs excitations dans la structure principale.

Les pertes d’énergie seront repérées par des échelles négatives (comme illustré sur la figure 2.5(b)). Par exemple, une structure à -2 eV de perte d’énergie signifie que le photon incident a cédé 2 eV au composé, l’état final possède donc une énergie supérieure de 2 eV à celle de l’état fondamental.

La résolution des mesures effectuées sera quantifiée par la largeur en énergie à mi-hauteur ou *Full Width at Half Maximum* (FWHM) du pic élastique. J’y reviens abondamment dans le chapitre 3 concernant l’instrumentation. Cette donnée est de toute première importance puisqu’elle détermine ce qu’il est possible de voir. La figure 2.6 compare à titre d’exemple un spectre à basse résolution ( $\Delta E=1,2$  eV FWHM) symbolisé par la courbe en trait tireté avec un spectre à haute résolution symbolisé par la courbe en trait plein avec les points de mesure représentés par des cercles pleins ( $\Delta E=300$  meV FWHM<sup>1</sup>) sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . La définition de différentes excitations dans la structure inélastique principale est manifeste dans le spectre à haute résolution alors que celui à basse résolution ne permet d’en identifier aucune. Le spectre haute résolution permet aussi de détecter des excitations autour de 1 eV de perte d’énergie ce que ne permettent pas les mesures à basse résolution. La haute résolution apporte de nouvelles informations et précise celles déjà observées.

<sup>1</sup>FWHM sera parfois oublié dans la présentation des résultats pour cause de lisibilité

## 2.3 Bases théoriques

### 2.3.1 Diffusion

Lorsque l'énergie transférée est petite devant l'énergie du photon incident,  $\hbar\omega \ll \hbar\omega_1$  (le cas d'excitations électroniques de quelques eV révélées par des photons incidents de  $\sim 10$  keV), les deux vecteurs d'onde sont sensiblement égaux,  $k_1 \simeq k_2$ . Cette approximation permet une simplification de l'équation 2.1, qui, élevée au carré, devient :

$$\begin{aligned} q^2 &= k_2^2 + k_1^2 - 2k_2 \cdot k_1 \cos(2\theta) \\ q^2 &= 2k_1^2 (1 - \cos(2\theta)) \\ q^2 &= 4k_1^2 \sin^2 \theta. \end{aligned}$$

On obtient ainsi :

$$q = 2k_1 \sin \theta. \quad (2.3)$$

L'équation 2.3 découple complètement l'angle de diffusion  $\theta$  de l'énergie incidente (intervenant dans  $k_1$ ). Ce résultat montre une des spécificités les plus marquantes de la diffusion inélastique des RX : il est possible de faire varier indépendamment l'angle de diffusion et l'énergie incidente. Grâce aux grandes valeurs du moment de transfert  $q$ , une zone de Brillouin peut être sondée à énergie incidente donnée, c'est-à-dire,  $q$  varie et l'énergie incidente  $\hbar\omega_1$  des photons incidents est maintenue constante afin d'obtenir précisément le comportement d'excitations dans une zone de Brillouin (BZ).

Pour comprendre la physique sous-jacente à toute spectroscopie, il faut repartir de l'hamiltonien du système électronique dans le champ électromagnétique ( $\mathbf{A}$ ,  $V$ ) des photons. Son expression est rappelée ci-dessous :

$$H = \frac{1}{2m_e} \left( \mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + V. \quad (2.4)$$

$\mathbf{P}$  est l'opérateur associé à l'impulsion de la particule considérée,  $\mathbf{A}$  et  $V$  sont respectivement les opérateurs associés aux potentiels vecteur  $\mathbf{A}$  et scalaire  $V$  du champ électromagnétique dans lequel est plongée la particule chargée. Le champ électromagnétique dépendant du temps, ces deux opérateurs en dépendent aussi. Les opérateurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{A}$  sont définis en fonction des impulsions  $\mathbf{p}_n$  et des coordonnées

$\mathbf{r}_n$  des  $N$  électrons du système :

$$\mathbf{P} = \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_n \quad (2.5)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_n, t) \quad (2.6)$$

$H$  peut aussi s'écrire comme la somme de l'hamiltonien non perturbé  $H_0$  et de la perturbation  $W(\mathbf{r}, t)$  :

$$H = \underbrace{\frac{P^2}{2m_e}}_{H_0} + \underbrace{V(\mathbf{r}, t) - \frac{e}{2m_e c} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{P}) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t)}_{W(\mathbf{r}, t) : \text{termes perturbatifs}} \quad (2.7)$$

D'une manière générale les opérateurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  ne commutent pas :

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \neq \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{P} \quad (2.8)$$

Il est cependant d'usage, et utile dans les calculs, de regrouper ces deux termes en travaillant avec la jauge de Coulomb :  $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ . Dans cette convention, les deux opérateurs commutent et l'équation 2.7 devient :

$$\begin{aligned} H &= H_0 + W(\mathbf{r}, t) \\ &= H_0 + V(\mathbf{r}, t) - \frac{e}{m_e c} \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.9)$$

L'hamiltonien du système non perturbé  $H_0$  ne dépend pas explicitement du temps et répond à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (2.10)$$

où les  $E_n$  sont les énergies propres des états propres  $|\phi_n\rangle$  de  $H_0$ .

La théorie des perturbations dépendante du temps prévoit que le système, initialement dans un état  $|\psi(0)\rangle = |\phi_i\rangle$ , évolue, entre les instants 0 et  $t$ , selon l'équation générale de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + W(\mathbf{r}, t)] |\psi(t)\rangle \quad (2.11)$$

La solution de l'équation différentielle du premier ordre 2.11 est unique au regard de la condition initiale. Etant donné que la probabilité de transition  $\mathcal{P}_{if}$  (d'où dérive la section efficace) entre l'état initial  $|\phi_i\rangle$  et l'état final  $|\psi_f(t)\rangle$  fait intervenir les états propres  $|\phi_n\rangle$  de  $H_0$ ,

$$\mathcal{P}_{if} = |\langle \phi_i | \psi_f(t) \rangle|^2 \quad (2.12)$$

il est judicieux de décomposer l'état final sur cette même base :

$$|\psi_f(t)\rangle = \sum_n b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n(t)\rangle \quad (2.13)$$

Les coefficients  $b_n(t)$  sont des fonctions lentement variables du temps.

En injectant l'équation 2.13 dans 2.11, il est possible de déterminer l'expression des coefficients  $b_n(t)$ . En posant  $W_{nm}$  l'élément de matrice entre deux états quelconques  $|\phi_n\rangle$  et  $|\phi_m\rangle$  de la base des états non perturbés,

$$W_{nm}(t) = \langle \phi_n | W(t) | \phi_m \rangle \quad (2.14)$$

et en introduisant la fréquence de Bohr,

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad (2.15)$$

les coefficients  $b_n(t)$  s'expriment comme :

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \sum_m e^{i\omega_{nm}t} W_{nm}(t) b_m(t). \quad (2.16)$$

Le système d'équations 2.16 est rigoureusement équivalent à l'équation de Schrödinger (2.11). On ne sait en général pas le résoudre, cependant, lorsque la perturbation est petite, il est possible de développer les  $b_n$  en série :

$$b_n(t) = b_n^{(0)} + b_n^{(1)} + b_n^{(2)} + \dots + b_n^{(s)} + \dots \quad (2.17)$$

où les  $b_n^{(s)}$  représentent la correction à  $b_n^{(0)}$  à l'ordre  $s$ . L'équation 2.16 devient ainsi une relation de récurrence entre les coefficients de deux ordres successifs :

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(s)} = \sum_m e^{i\omega_{nm}t} W_{nm}(t) b_m^{(s-1)}(t) \quad (2.18)$$

En particulier aux ordres 1 et 2 les  $b_f^{(s)}$ , relatifs à l'état final  $|\psi_f(t)\rangle$  du système, s'expriment :

$$b_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \quad (2.19)$$

$$b_f^{(2)}(t) = \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_m \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{fm}t'} e^{i\omega_{mi}t''} W_{fm}(t') W_{mi}(t'') \quad (2.20)$$

L'état final  $|\psi_f\rangle$  est donc défini et la probabilité de transition entre les états  $|\phi_i\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$  est calculée en remplaçant  $|\psi_f\rangle$  par son expression dans la base des  $|\phi_n\rangle$

dans l'équation 2.12.

Les éléments de matrice  $W_{nm}$  font agir l'opérateur  $\mathbf{A}$  sur les états propres de  $H_0$ . Examinons donc son action sur un état électronique quelconque. Dans la seconde quantification du champ électromagnétique, l'opérateur  $\mathbf{A}$  interagissant avec un électron  $n$  de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_n$  à la position  $\mathbf{r}_n$  s'écrit [105] :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_n, t) = \frac{1}{\mathcal{V}} c \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_1}} \sum_{\mathbf{k}_n} \sum_{\alpha} (a_{\mathbf{k}_n, \alpha}(0) \epsilon^{(\alpha)} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}_n - i\omega_1 t} + a_{\mathbf{k}_n, \alpha}^\dagger(0) \epsilon^{(\alpha)} e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}_n + i\omega_1 t}) \quad (2.21)$$

où  $\mathcal{V}$  est le volume de l'échantillon considéré et  $\epsilon^{(\alpha)}$  un vecteur unitaire de polarisation tel que  $(\epsilon^{(1)}, \epsilon^{(2)}, \mathbf{k}_n/|\mathbf{k}_n|)$  forment un trièdre direct. Les opérateurs  $a_{\mathbf{k}_n, \alpha}$  et  $a_{\mathbf{k}_n, \alpha}^\dagger$  sont respectivement les opérateurs d'annihilation et de création d'un photon de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_n$  et de polarisation  $\epsilon^\alpha$ .

D'après les équations 2.6 et 2.21, l'opérateur  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  a pour effet de changer le nombre de photons de l'état sur lequel il agit. Si  $\mathbf{A}$  agit une fois sur un état quelconque, l'état final différera d'un photon de l'état initial : soit un photon de moins (annihilation) comme c'est le cas pour l'absorption soit un photon de plus (création) comme c'est, par exemple, le cas pour l'émission. Ces techniques appartiennent aux spectroscopies du premier ordre.

Si maintenant, l'opérateur  $\mathbf{A}$  agit deux fois sur un état donné, il s'agit de spectroscopie du deuxième ordre. L'élément de matrice concerné peut être développé en quatre sortes de termes :

- les termes en  $a_{\mathbf{k}_m, \alpha} a_{\mathbf{k}_n, \alpha}$ , l'état final possède deux photons de moins que l'état initial,
- les termes en  $a_{\mathbf{k}_m, \alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}_n, \alpha}^\dagger$ , l'état final possède deux photons de plus que l'état initial et,
- les termes en  $a_{\mathbf{k}_m, \alpha} a_{\mathbf{k}_n, \alpha}^\dagger$  et en  $a_{\mathbf{k}_m, \alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}_n, \alpha}$ , l'état final possède le même nombre de photons que l'état initial.

La diffusion inélastique résonante et non résonante ne s'intéresse qu'au troisième cas : conservation du nombre de photons. Seuls les termes en  $aa^\dagger$  et  $a^\dagger a$  donnent une contribution non nulle à la section efficace RIXS.

Etant donné que la longueur d'onde,  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ , de l'onde incidente est beaucoup plus petite que le rayon  $\mathbf{r}$  de l'orbite sur lequel se trouve l'électron cible, l'exponentielle contenue dans l'opérateur  $\mathbf{A}$  peut être développé en série au premier ordre :

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \quad (2.22)$$

Du premier terme proviennent les transitions dipolaires et du deuxième les transitions quadripolaires. Les ordres supérieurs sont invisibles dans les expériences car trop faibles en intensité.

Je propose, à ce point de la discussion, de développer un peu les considérations physiques au sujet des sections efficaces de diffusion pour la spectroscopie XAS d'abord, en sa qualité de préliminaire à toute mesure RIXS puis, des spectroscopies IXS non résonante et RIXS.

### 2.3.2 L'absorption des RX : la spectroscopie XAS

La spectroscopie XAS est un processus du premier ordre dans lequel un photon est absorbé. Elle consiste à mesurer le coefficient d'absorption  $\mu$  d'un composé en fonction de l'énergie d'un rayonnement incident. Le coefficient  $\mu$  est relié aux intensités incidente  $I_0$  et transmise  $I_T$  par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-\mu/t} \quad (2.23)$$

avec  $t$  l'épaisseur de l'échantillon. Un seuil d'absorption est défini comme une augmentation brutale du coefficient d'absorption, phénomène se produisant lorsque les photons incidents possèdent l'énergie de la couche à laquelle l'électron excité appartient. Ce dernier transite vers un état vacant du système. L'opérateur  $\mathbf{A}$  n'agit qu'une seule fois entre l'état initial et l'état final au travers de l'opérateur  $\mathbf{P.A}$ .

En tenant compte du développement de  $\mathbf{A}$  en série (équation 2.22), la section efficace s'écrit avec deux termes :

$$\sigma(\epsilon, k) \propto \hbar\omega_1 \sum_f \left( |\langle \psi_f(t) | \epsilon \cdot \mathbf{r} | \phi_i \rangle|^2 + \left| \langle \psi_f(t) | \frac{1}{2} (\epsilon \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \phi_i \rangle \right|^2 + \dots \right) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.24)$$

Le premier terme du module au carré donne lieu aux transitions dipolaires du moment orbital total  $L$  définie par :

$$\Delta L = \pm 1 \quad (2.25)$$

tandis que le deuxième rend compte des transitions quadripolaires dont la règle de sélection pour  $L$  est donnée par :

$$\Delta L = \pm 2, 0 \quad (2.26)$$

Dans le cadre du travail présenté ici, les mesures d'absorption ont été brièvement effectuées aux seuils K des éléments étudiés (Co, Ni et Cu), un électron de



la couche  $1s$  est envoyé vers des états vides, majoritairement de symétrie  $4p$ . La fluorescence est due à un électron de symétrie  $p$  (selon les règles dipolaires, donc électrons des couches  $2p$  ou  $3p$ ) comblant le trou laissé dans la couche  $1s$ .

La mesure présentée figure 2.5(a) a été effectuée en fluorescence totale (TFY : Total Fluorescence Yield) sur un échantillon de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les photons émis ne sont pas analysés en énergie. Nous avons utilisé une diode PIN au Si comme détecteur. Cette diode est placée au plus proche du faisceau incident (c'est-à-dire le plus perpendiculairement à la surface de l'échantillon) afin de minimiser les phénomènes d'auto-absorption. Les premiers états excités étant les états  $3d$  vides des ions de transition Co, Ni et Cu, l'énergie d'excitation dans ces états est moins élevée que celle du seuil ( $1s \rightarrow 4p$ ). Ces transitions impliquées ( $1s \rightarrow 3d$ ) sont quadripolaires et leur intensité est environ cent fois plus faible que celles des transitions dipolaires. Pour des énergies égales et supérieures à 8980 eV, le coefficient d'absorption  $\mu$  augmente de façon significative : il s'agit du seuil d'absorption K du Cu dans le composé. La flèche placée à 8992 eV matérialise l'énergie incidente des photons pour la mesure du spectre RIXS présenté figure 2.5(b).

### 2.3.3 Spectroscopies du deuxième ordre : IXS et RIXS

La grandeur physique utile afin de comprendre la spectroscopie RIXS est sa section efficace. Elle est souvent exprimée sous la forme d'une double dérivée définie par :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{d}{dt} |\langle \phi_i | \psi_f(t) \rangle|^2 \quad (2.27)$$

La double différentielle de la section efficace est donnée par J. J. Sakurai [105] :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & \left( \frac{e^2}{4\pi m c^2} \right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left| \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1) \epsilon^{(\alpha)} \epsilon^{(\alpha')} \right. \\ & \left. - \frac{1}{m} \sum_n \left( \frac{\langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} | \phi_i \rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_1} + \frac{\langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} | \phi_i \rangle}{E_n - E_i + \hbar\omega_2} \right) \right|^2 \end{aligned} \quad (2.28)$$

$\hbar\omega_1$  et  $\hbar\omega_2$  sont respectivement les énergies des photons incident et diffusé.  $E_i$  est l'énergie de l'état initial et  $E_n$  celle de l'état intermédiaire,  $|\phi_i\rangle$ ,  $|\phi_n\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$  sont respectivement les fonctions d'onde des états initial, intermédiaire et final.

L'équation 2.28 donne l'expression générale de la section efficace pour les spectroscopies IXS et RIXS. Lorsque l'énergie du photon incident  $\hbar\omega_1$  est égale à l'énergie d'un seuil d'absorption, soit  $\hbar\omega_1 = E_i - E_n$ , l'électron excité reçoit exactement l'énergie nécessaire à sa transition à un niveau supérieur. Le dénominateur

du deuxième terme de l'équation 2.28 tend vers zéro. Ce terme devient donc largement dominant dans l'expression de la section efficace que l'on peut réécrire sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \left( \frac{e^2}{4\pi mc^2} \right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} | \phi_i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 - i\Gamma_n} \right|^2 \times \delta(E_i - E_f + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) \quad (2.29)$$

Le terme  $\Gamma_n$  introduit dans la formule simplifiée 2.29 de la section efficace, est obtenu en considérant une vie moyenne finie pour l'état intermédiaire  $|\phi_n\rangle$ . Il empêche aussi la section efficace de devenir infinie.

Le terme en  $\mathbf{A}^2$  provenant de la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre est responsable de la diffusion incluant la diffraction et la diffusion inélastique non résonante. Il est le seul terme à ne pas être nul au premier ordre et est donc dominant dans la section efficace loin d'un seuil d'absorption. Dans la courbe (a) de la figure 2.3, le signal est très peu intense car la section efficace est faible. De plus, le volume sondé dans l'échantillon est petit ( $\sim 10^{-3} \text{ mm}^3$ ) à cause de l'absorption.

La courbe (b) provient, elle, du terme en  $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A})^2$  du deuxième ordre des perturbations lorsque la quantité  $E_n - E_i - \hbar\omega_1$  s'annule au dénominateur d'un des termes de la section efficace. Le signal est nettement plus intense dans ce cas car la section efficace est grande.

Le taux de comptage augmente en présence du trou de l'état intermédiaire. En effet, un trou de cœur possède un temps de vie très court (de l'ordre de  $10^{-15} \text{ s.}$ ) dans un atome et engendre des transitions radiatives d'électrons des couches supérieures pour le combler. Les désexcitations radiatives concernent surtout les électrons localisés. Les états visibles avec l'augmentation du taux de comptage sont essentiellement localisés car le recouvrement des fonctions d'onde délocalisée avec la fonction d'onde du trou est faible.

La différence entre les spectroscopies IXS non résonante et RIXS réside dans le choix de l'énergie incidente des photons : proche d'un seuil de résonance pour RIXS et éloigné de tout seuil d'absorption pour IXS. IXS est idéale pour mesurer les excitations collectives de très basse énergie comme les phonons (quelques dizaines à quelques centaines de meV) ainsi que les excitations électroniques dans des matériaux légers (le volume sondé augmente et donc le taux de comptage). Son intérêt est néanmoins plus limité face à la spectroscopie RIXS en ce qui concerne les études d'excitations électroniques dans les métaux de transition et leurs composés car la section efficace devient vraiment trop faible.

## 2.4 Modélisations

La spectroscopie RIXS permet d'obtenir expérimentalement des informations jusque-là inaccessibles mais introduit aussi un niveau de complexité théorique supérieur aux spectroscopies du premier ordre, les travaux et calculs théoriques n'en sont qu'à leurs débuts avec cette technique. Les théories actuelles sur les matériaux fortement corrélés ne permettent pas de les décrire complètement. La compréhension des spectres XANES est, de plus, un préalable à l'interprétation des spectres RIXS : il faut connaître la transition excitée par les photons incidents afin d'exprimer des hypothèses sur les chemins de désexcitation possibles de la spectroscopie RIXS.

Pour calculer un spectre XANES ou RIXS, il faut évaluer la section efficace du processus. Cette dernière s'exprime comme une somme par unité de temps de probabilités de transition entre un état initial et un état final (en passant par un état intermédiaire dans le cas du RIXS) comme indiqué dans les équations 2.24 et 2.28. Le calcul de la section efficace implique donc de résoudre l'équation de Schrödinger pour les états impliqués. Dans tous les systèmes dépassant deux électrons, des approximations s'imposent. La méthode choisie pour la résolution de l'équation de Schrödinger dépend du caractère localisé ou délocalisé des états finaux.

Si l'état final est délocalisé, les méthodes dites *monoélectroniques* reproduisent correctement les comportements électroniques. Les fonctions d'onde des hamiltoniens décrivant les systèmes ne sont relatives qu'à un seul électron à la fois, comme la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT). De plus, les effets multiélectroniques dus aux corrélations sont traités dans la limite des corrélations faibles. Si, au contraire, l'état final est localisé, les méthodes dites *multiplets* sont les plus adaptées. Les fonctions d'onde des hamiltoniens mettent en jeu plus d'un électron et tous les effets multiélectroniques sont pris en compte, il n'y a pas d'approximation faite sur les corrélations.

Les spectres XANES des seuils K des métaux de transitions sont assez correctement reproduits dans l'approximation monoélectronique car les transitions, majoritairement dipolaires, se font vers des états  $p$  délocalisés. Dans certains cas, l'hybridation des états délocalisés avec d'autres plus localisés rend difficile le calcul et peut amener des controverses comme celle exposée au chapitre 5. Les seuils  $L_{2,3}$  par contre nécessitent généralement un traitement multiplets car les états  $d$  sont impliqués dans les transitions et les effets à plusieurs électrons ne peuvent plus être considérés dans la limite des corrélations faibles. Le pré-seuil des spectres au seuil K est plus délicat. Les structures du pré-seuil sont généralement attribuées aux transitions électroniques  $1s \rightarrow 3d$  et aux orbitales  $4p$  hybridées avec les  $3d$ . Elles dépendent fortement de la symétrie locale qui affecte le degré d'hybridation

entre les orbitales  $4p$  et  $3d$  [8].

D'une façon générale, le traitement des transitions quadripolaires pour des ions dont les états  $d$  possèdent plus de deux électrons ou trous doit s'effectuer par des approches multiélectroniques afin de rendre compte de la complexité des effets à plusieurs électrons.

Les méthodes multiplets se basent sur des hamiltoniens modèles avec des paramètres empiriques (hopping, paramètres de Hubbard  $U$ , paramètres de champ cristallin, ...). Les paramètres sont modifiés de façon à reproduire au mieux les spectres expérimentaux. Les hamiltoniens sont eux, diagonalisés exactement puis les résultats sont utilisés afin de simuler les expériences. Une des limites de ces approches réside dans le fait que la diagonalisation exacte est effectuée dans un espace de Hilbert dont la dimension nécessite une énorme mémoire de la part des ordinateurs. Présentement, il est possible d'effectuer une diagonalisation exacte sur un groupe de 4 à 6 sites atomiques ou ioniques, ce qui est insuffisant pour décrire certains phénomènes physiques de volume rencontrés dans les matériaux fortement corrélés, à commencer par les oxydes de métaux de transition. Cette limitation est particulièrement majeure pour des matériaux 2D comme le sont les plans  $\text{CuO}_2$  ou  $\text{NiO}_2$  dans les cuprates et les nickelates. Pour décrire un matériaux linéaire, 6 sites suffisent déjà à avoir une idée des propriétés de dispersion dans une BZ. Dans le cas d'un matériaux 2D, les calculs sont limités à 4 sites car chacun des sites met en jeu plus de liaison que dans une chaîne. Ces 4 sites permettent uniquement de définir deux points dans une BZ : le bord et le centre de zone, ce qui est insuffisant pour obtenir un résultat fiable sur une dispersion.

Aucune de ces deux méthodes ne donne, seule, une réponse satisfaisante à la modélisation des spectres XANES ou RIXS. Actuellement, des méthodes hybrides, c'est-à-dire combinant les approches monoélectroniques et multiplets sont développées. Par exemple, au sein de l'institut, dans un travail récent [111], Matteo Calandra a effectué des calculs sur les mesures RXES au seuil  $K_\alpha$  du Cu dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en regardant la désexcitation de  $2p$  à  $1s$  en utilisant un modèle multiplets développé par M. Taguchi et A. Kotani pour les états occupés jusqu'aux états  $3d$  puis pour la bande  $4p$  du métal une approche monoélectronique en calcul *ab initio*.

## 2.5 Limitations de la modélisation : perspectives

La spectroscopie RIXS, utilisant des RX durs, est une technique non destructive du deuxième ordre. Compte tenu de sa faible section efficace, elle n'a pu voir le jour qu'avec les progrès en brillance des synchrotrons de troisième génération (voir chapitre 3). L'échantillon étudié peut prendre place dans tout environnement (cryostat pour la température, cellule à enclume diamant pour la pression ...). Au-

cune préparation spécifique de l'échantillon n'est nécessaire. La technique donne directement accès à des informations de volume sur les états vides des matériaux par la pénétration des RX. Son processus en deux étapes permet de se pencher sur des excitations invisibles avec les spectroscopies du premier ordre. La présence du trou de l'état final dans les couches électroniques peu profondes permet de négliger le potentiel électron-trou.

Pour la modélisation d'un spectre RIXS, il faut pouvoir calculer l'énergie des états excités en tenant compte des corrélations électroniques sur un intervalle en énergie large. D'une part, les approches monoélectroniques permettent d'évaluer l'énergie des états vides délocalisés, par exemple de symétrie  $p$ , dans les métaux de transition mais échoue pour les états  $3d$  où la corrélation électronique est plus forte. D'autre part, les méthodes multiplets qui reproduisent les données expérimentales de composés de terres rares peuvent très bien être en échec dans les composés de métaux de transition où les bandes  $d$  sont moins localisées que les bandes  $f$  des terres rares. Les méthodes monoélectroniques et multiélectroniques sont complémentaires et décrivent, dans le meilleur des cas, une partie d'un spectre RIXS. Mais, aucune n'en permet une modélisation globale et cohérente. Un modèle unificateur reste à trouver. Les modèles hybrides que je mentionne ci-après semblent être un point de départ intéressant.

La théorie des bandes, prototype des méthodes monoélectroniques, atteint ses limites dès les premiers oxydes de métaux de transition  $3d$  bien que les métaux de transition seuls soient relativement bien décrits, la position des niveaux  $d$  est erronée. Les spectres d'émission ou d'absorption X de composés tels que  $\text{CaF}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ , possédant les fonctions d'onde  $3d$  les plus étendues de tous les métaux de transition, sont néanmoins bien reproduits par cette méthode car le remplissage des bandes d'énergie est très favorable à une faible interaction électronique :  $\text{Ca}^{2+}$  dans  $\text{CaF}_2$  et  $\text{Ti}^{4+}$  dans  $\text{TiO}_2$  possèdent la structure électronique de l'Ar (la couche  $2p$  est pleine tandis que la couche  $3s$  est vide et a fortiori la couche  $3d$ ). Son défaut principal est de ne pas prendre en compte les corrélations qui ne sont pas négligeables dans les oxydes de métaux de transition. Par exemple, dans les états intermédiaires du RIXS, le potentiel électron-trou accroît la localisation des électrons  $d$  par rapport à l'état fondamental de l'ion. Les corrélations intra-bandes ainsi que les effets impliquant plusieurs électrons deviennent importants.

La théorie des bandes est appropriée pour la modélisation des semiconducteurs et des isolants ioniques mais dès que des phénomènes multiélectroniques interviennent, son emploi est délicat et les calculs ne reproduisent plus les mesures. Les états excités des composés où elle réussit à modéliser l'état fondamental sont aussi objets de désaccords. L'emploi de modèles exclusivement monoélectroniques pour modéliser des spectres RIXS n'est pas justifié d'une manière générale et en particulier dans des composés fortement corrélés comme les oxydes de métaux de

transition car les approximations faites dans ces méthodes ne sont pas vérifiées.

A l'opposé de la théorie des bandes, les approches multiplets ne considèrent qu'un nombre limité d'atomes ou d'ions. Tous les comportements à plusieurs électrons sont pris en compte. Les calculs multiplets ne sont capables de décrire correctement que les excitations mettant en jeu des états localisés sur les atomes modélisés. Ils éprouvent par ailleurs des difficultés à reproduire les expériences sur les isolants de Mott. Les méthodes multiplets n'ont pas assez d'extension spatiale pour reproduire des interactions entre différents atomes.

Récemment, les efforts ont été dirigés vers des modèles hybrides où un nombre limité d'atomes (cluster) sont pris en compte. La taille du cluster est décidée en fonction de l'étendue spatiale des fonctions d'onde du système étudié. C'est aussi au travers de la taille du cluster que les interactions et corrélations entre électrons sont traitées, tous les atomes considérés peuvent interagir les uns avec les autres. L'étendue spatiale du système rend possible le traitement d'états dispersifs. Actuellement, il faut trouver un compromis entre l'étendue spatiale des clusters d'atomes ou d'ions et la puissance de calcul disponible. Le nombre d'électrons, donc, de fonctions d'onde nécessaire à la description d'un solide dépasse régulièrement les possibilités techniques des calculateurs.

La modélisation des expériences RIXS reste imparfaite car parcellaire quel que soit le modèle utilisé. Les oxydes de métaux de transitions sont des composés hybrides entre les métaux aux électrons complètement délocalisés représentés par des bandes d'énergie et les isolants ioniques reproduits par des calculs multiplets. Des développements théoriques sont en cours au sein de l'institut.

Dans ce contexte, notre objectif est de comprendre les spectres RIXS d'abord sur des matériaux simples (les monoxydes de métaux de transition CoO, NiO et CuO) puis sur des matériaux plus complexes comme les familles des cuprates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et des nickelates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ .

Nous avons généralement observé de faibles excitations non dispersives dans les gaps des différents matériaux étudiés. Nous les avons identifiées à des excitations de champ cristallin (ou excitations  $d-d$ ). Elles correspondent à un exciton très localisé sur un site d'ion métallique et seront modélisées avec la méthode des multiplets dans les monoxydes.

Un deuxième type de structure, plus énergétique, est observée à travers le gap. Ces excitations correspondent à des excitations de transfert de charge, des excitons (de transfert de charge) moins localisés que ceux de champ cristallin. Nous essaieront, en l'absence de théorie adéquate de comprendre la signification de ces transitions dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  sur la base de leur comparaison et d'arguments simples tenant compte de la physique sous-jacente.



## Chapitre 3

# Instrumentation

Par assimilation du phénomène physique à l'outil permettant de le produire, le mot synchrotron représente communément un grand instrument pourvoyant à l'approvisionnement en rayonnement synchrotron d'un public utilisateur.

Durant ces trois dernières années, j'ai effectué des expériences sur trois grands synchrotrons, tous de troisième génération : Spring-8, Hyogo, Japon, l'ESRF (The *European Synchrotron Radiation Facility*), Grenoble, France, et, l'APS (The *Advanced Photon Source*), Argonne, Illinois, Etats-Unis.

Etant donné que les résultats que je présente dans ce travail ont eu principalement la ligne BL12XU (NSRRC ID) de Spring-8 comme cadre, je m'attacherai dans la suite de ce chapitre à la décrire plus particulièrement. Je présente aussi le développement instrumental qui nous a permis de collecter les principales données présentées aux chapitres 4 et 5. Nous avons pu nous rendre sur cette ligne dans le cadre d'une collaboration avec NSRRC (Taïwan) et l'équipe scientifique de la ligne dirigée par Yong Cai. Un soutien financier nous a été fourni par un financement CNRS-JSPS.

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article publié en juin 2005 dans *Journal of Synchrotron Radiation* [21].

### 3.1 Une ligne de lumière

#### 3.1.1 Le rayonnement synchrotron : production

Le rayonnement synchrotron est émis lorsqu'une particule chargée est soumise à une accélération. Le profil d'émission est dipolaire et de ce fait dépend du carré du cosinus de l'angle que forment la ligne de visée et la trajectoire de la particule. Lorsque la vitesse des particules chargées et accélérées approche celle de la lumière, un traitement relativiste est nécessaire [68], le rayonnement est dit de *synchrotron*.



Le profil d'émission reste de nature dipolaire dans le référentiel du centre de masse mais devient alors très directionnel dans le référentiel du laboratoire, compressé dans un cône d'ouverture  $1/\gamma$  autour de la trajectoire ( $\gamma = E/m_e c^2$  avec  $E$ , l'énergie de la particule,  $m_e$ , la masse de l'électron et  $c$ , la célérité de la lumière). Cette propriété est à l'origine du grand flux (nombre de photons par unité de temps) et de la grande brillance<sup>1</sup> du rayonnement synchrotron ainsi que de sa polarisation dans le plan de l'orbite des particules. L'intensité maximale de rayonnement est obtenue pour une accélération perpendiculaire à la trajectoire des particules chargées. La contribution de la composante de l'accélération parallèle à la trajectoire est négligeable. La puissance rayonnée par les particules relativistes dans ces conditions est inversement proportionnelle à leur masse élevée à la puissance 8 [91]. Il faut donc des particules chargées de masse la plus faible possible (électrons ou positrons). Tous les synchrotrons actuels fonctionnent sur des anneaux de stockage d'électrons.

Initialement, les électrons sont extraits de cathodes par une tension électrique (180 kV à Spring-8, 100kV à l'ESRF). Ils subissent une première accélération dans un *linac* (pour linear accelerator) le long duquel sont placées des cavités radio-fréquence munies de klystrons afin de former des paquets d'électrons (appelés *bunch*). Le linac amènent les électrons sous forme de paquets à une énergie de 200 MeV à l'ESRF ou de 1 GeV à Spring-8. Ils entrent alors dans le *booster*, un petit anneau qui les accélèrent jusqu'à l'énergie de stockage, soit 6 GeV à l'ESRF et 8 GeV à Spring-8. A cette énergie, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage où ils tournent à une vitesse très proche de celle de la lumière.

Sur l'anneau de stockage, composé de sections courbes et droites, deux systèmes permettent de générer le rayonnement synchrotron : les *aimants de courbure* nécessaires à l'obtention d'une orbite fermée sur les parties courbes et deux types d'*élément d'insertion* (ID pour insertion device), les *wigglers* et les *onduleurs* (undulators en anglais), sur les sections droites. Chacun de ces éléments est le point de départ d'une *ligne de lumière* (beam line) pouvant accueillir une ou plusieurs stations expérimentales selon les cas. Des cavités radio-fréquence sont aussi réparties autour de l'anneau de stockage afin de redonner aux particules exactement l'énergie perdue sous forme de rayonnement.

Selon leur élément d'origine, les lignes de lumière possèdent des caractéristiques de faisceau différentes. Les aimants de courbure soumettent les électrons à une accélération centripète grâce à un champ magnétique constant de l'ordre du tesla. Le faisceau ainsi émis possède un spectre continu (voir figure 3.1(b) et (d)) jusqu'à une longueur d'onde critique dépendant de l'énergie de stockage des électrons.

Les onduleurs et les wigglers (figure 3.1(a) et (c)), quant à eux, sont constitués

---

<sup>1</sup>La brillance est le flux de photons par unité de temps, d'angle solide et de surface transverse à la source. Elle est exprimée en  $\text{photons.s}^{-1}.\text{mm}^{-2}.\text{mrad}^{-2}$  pour 0,1% de la bande passante.

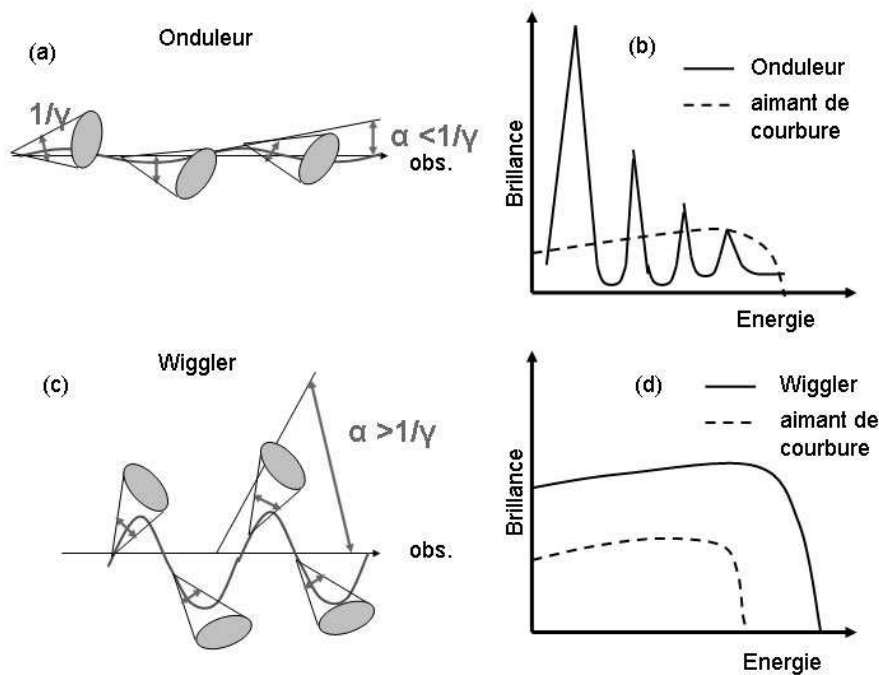


FIG. 3.1 – (a) : **onduleurs**. L'amplitude de la trajectoire ( $2\alpha$ ) de la particule chargée est inférieure à l'ouverture du cône de rayonnement ( $2/\gamma$ ) dans le référentiel du laboratoire. Dans la direction d'observation (repérée par obs.), toutes les contributions s'additionnent lorsqu'elles sont en phase, (b) : **spectre d'émission d'un ondulateur**, comparaison avec le spectre d'un aimant de courbure, échelles logarithmiques. (c) : **wiggler**. L'amplitude de la trajectoire de la particule chargée est supérieure à l'ouverture du cône de rayonnement. Les différents spectres d'émission s'additionnent de façon incohérente. (d) : **spectre d'émission d'un wiggler** comparaison avec le spectre d'un aimant de courbure, échelles logarithmiques.

d'une série de  $N$  périodes de dipôles magnétiques (c'est-à-dire d'aimants de courbure) dont la polarité alternée oblige l'électron à osciller le long de sa trajectoire.

Dans le cas des wigglers, l'amplitude d'oscillation est plus grande que le cône d'ouverture naturel du profil d'émission des électrons (voir schéma (c) de la figure 3.1). La caractéristique spectrale du faisceau de sortie ne possède pas de maximum marqué car les émissions des différents électrons s'additionnent de façon incohérente, sa résolution en énergie est faible. Chaque particule émet le spectre d'un aimant de courbure. La caractéristique d'un wiggler possède un maximum d'intensité déplacé vers les hautes énergies par rapport à un spectre dipolaire. Le gain en brillance, intimement lié au gain en flux, est de l'ordre de  $N$  comparativement à un aimant de courbure.

Pour les onduleurs, l'amplitude d'oscillation est inférieure à l'ouverture naturelle du profil d'émission des électrons (voir figure 3.1(a)). Un observateur voit un électron précis sur toute la longueur de l'élément d'insertion [91]. Les contributions s'additionnent de façon cohérente lorsque l'onde des photons émis par les électrons et les électrons eux-mêmes sont en phase. Il en résulte un faisceau très directionnel, intense et résolu autour de certaines énergies privilégiées appelées harmoniques de l'onduleur. Le spectre d'émission d'un onduleur est comparé à un rayonnement dipolaire sur le panneau (b) de la figure 3.1. Le gain de brillance sur les harmoniques de l'onduleur est de l'ordre de  $N^2$  par rapport au spectre d'un aimant de courbure malgré un flux équivalent à celui d'un wiggler.

Seuls les harmoniques impairs ont une intensité non nulle au sortir de l'onduleur. De plus, une baisse de brillance relative à un élargissement spectral est observée avec l'augmentation de l'ordre des harmoniques. Il est donc préférable de travailler avec le premier harmonique. Afin de couvrir des intervalles en énergie maximum, l'écartement des mâchoires magnétiques, appelé gap de l'onduleur est variable. L'énergie des harmoniques augmente avec le gap. Brillance et adaptabilité font de l'onduleur un outil approprié à la spectroscopie RIXS.

### 3.1.2 La ligne BL12XU de Spring-8

La ligne de lumière BL12XU (NSRRC ID), spécifiquement conçue pour les expériences IXS résonantes et non résonantes, est construite sur un onduleur long de 4,5 m placé sous vide. La période des dipôles magnétiques est 32 mm. Avec une d'ouverture de gap comprise entre 8,1 mm et 19,3 mm, le premier harmonique couvre l'intervalle en énergie de 4,5 à 14 keV, le troisième celui de 13,5 à 42 keV et le cinquième celui de 22,5 à 70 keV. Dans le cadre des mesures au seuil K des métaux de transition (7,7, 8,3 et 8,9 keV pour Co, Ni et Cu respectivement), l'utilisation du premier harmonique est possible. Nous avons donc pu bénéficier de la brillance maximale de Spring-8. Avec un courant de 100 mA dans l'anneau, la brillance atteint  $1,2 \cdot 10^{20}$  photons.s<sup>-1</sup>.mm<sup>-2</sup>.mrad<sup>-2</sup> pour 0,1% de la bande passante à 9 keV dans l'axe d'émission du rayonnement synchrotron. Je décris ci-après la configuration dans laquelle nous avons utilisé la ligne.

Au sortir de l'onduleur, le faisceau traverse un dispositif optique, illustré figure 3.2(a), permettant de focaliser un faisceau monochromatique sur l'échantillon. Le faisceau source, provenant de l'onduleur, passe, en premier lieu, au travers de fentes d'entrée dont l'ouverture minimale est de 1,5(H)×0,5(V) mm<sup>2</sup> (H pour horizontal et V pour vertical) [60] afin d'obtenir un faisceau de taille parfaitement connue et donc une distribution en énergie maîtrisée. Le DCM (Double Crystal Monochromator) tient lieu de pré-monochromateur. Composé de deux cristaux de Si 111 refroidi-

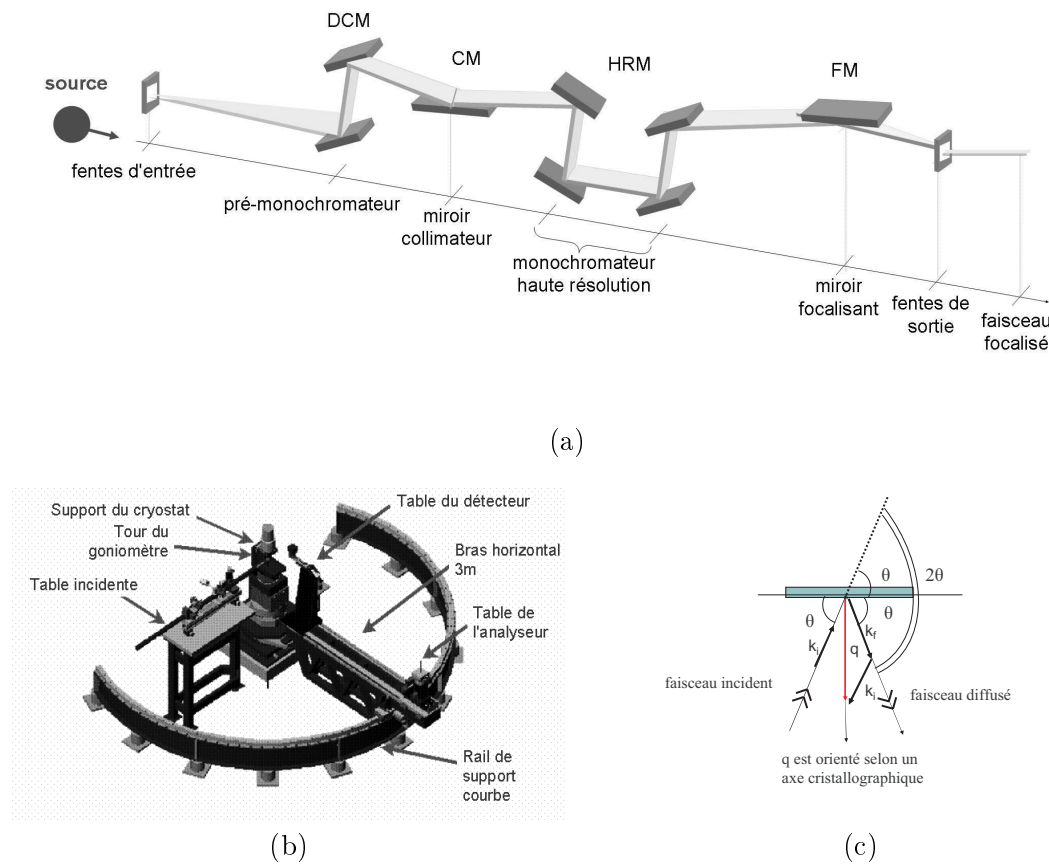


FIG. 3.2 – **Optique de la ligne de lumière BL12XU.** (a) : optique de la ligne, (b) : Spectromètre de BL12XU, (c) géométrie  $\theta-2\theta$ .

dis à l'azote liquide montés sur des moteurs indépendants, il permet d'obtenir une résolution en énergie ( $\Delta E/E$ ) de  $1,4 \cdot 10^{-4}$  avec un flux de  $10^{10}$  photons. $s^{-1}$ .meV $^{-1}$  en dessous de 26 keV. Le miroir collimateur (CM pour Collimating Mirror) envoie un faisceau de RX parallèles sur le HRM (High Resolution Monochromator). Le HRM est un monochromateur haute résolution constitué de deux channel-cut de Si 400 afin de s'affranchir de la divergence du faisceau incident. Les channel-cut sont des cristaux double, solidaires (une seule pièce mécanique) afin de maintenir les deux cristaux parallèles. La résolution atteinte après le HRM est de  $10^{-5}$  ce qui équivaut à une largeur en énergie de l'ordre de 150 meV. Enfin, le FM (Focusing Mirror) est un miroir toroïdal focalisant permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon au travers de fentes de sortie. La plus grande partie du trajet du faisceau depuis l'onduleur jusqu'au fentes de sortie se fait sous vide, le HRM est à l'air pour des raisons de manipulation : il est possible de le retirer du chemin du faisceau.

L'échantillon se trouve au centre du spectromètre représenté figure 3.2(b). Le faisceau incident monochromatique et focalisé continue son chemin vers l'échantillon par la table incidente. L'échantillon est monté sur un goniomètre possédant deux degrés de rotation perpendiculaires au faisceau incident dans les plans horizontal et vertical et, deux autres de translation, parallèlement et perpendiculairement au faisceau incident. Le tout est vissé sur la tour du goniomètre motorisée de façon à pouvoir changer de configuration expérimentale facilement. Le faisceau diffusé dans tout l'espace est en partie récupéré par l'analyseur, le plus souvent un cristal de Si ou de Ge, situé sur la table de l'analyseur (schéma 3.2(b)) à 2 m de l'échantillon (analyseurs courbes de rayon de courbure de 2 m). La table de l'analyseur possède deux degrés de rotation perpendiculaires au faisceau diffusé, un dans le plan horizontal et l'autre dans le plan vertical. Elle est montée sur un bras horizontal pouvant se déplacer en demi-cercle autour de l'échantillon grâce à son rail de support. Je reviens en détail sur les caractéristiques des analyseurs dans la section 3.2. L'analyse des RX se fait via la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (3.1)$$

avec :

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire des plans réflecteurs de la famille d'indices de Miller  $[h \ k \ l]$ , exprimée en m,

$\theta_B$  : angle de Bragg pour la réflexion considérée,

$\lambda$  : longueur d'onde du photon incident, exprimée en m.

Dans le cadre des expériences, l'expression faisant directement intervenir l'énergie (il suffit de remplacer dans l'équation 3.1 la longueur d'onde par son expression en fonction de l'énergie) est très utile :

$$Ed_{hkl} \sin \theta_B = 6,1993 \quad (3.2)$$

avec  $E$  l'énergie des photons incidents exprimée en keV et  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire exprimée en Å.

Le faisceau de RX analysé est finalement détecté par un détecteur solide. Le détecteur est fixé sur un bras motorisé lui-même fixé sur le bras horizontal de l'analyseur, ainsi leurs mouvements respectifs sont relatifs. Le support du détecteur possède deux translations, une perpendiculaire et une parallèle au faisceau détecté. L'échantillon, l'analyseur et le détecteur se situent dans un même plan horizontal en géométrie de Rowland illustrée figure 3.3. Les plans de diffusion et d'analyse sont horizontaux.

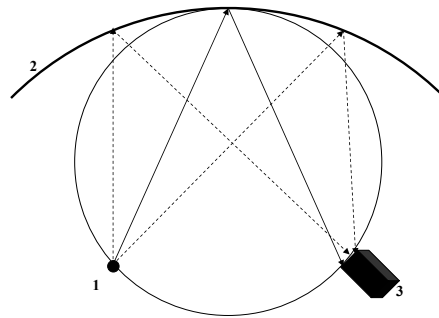


FIG. 3.3 – **Géométrie de Johann.** Les photons incidents sont diffusés par l'échantillon (1), puis analysés par l'analyseur courbé sphériquement (2) avant d'être collectés dans le détecteur (3). Seul le centre de l'analyseur se situe sur le cercle de Rowland. Des astigmatismes en résultent.

En géométrie de Rowland, l'échantillon, l'analyseur et le détecteur sont disposés sur un cercle virtuel de diamètre  $\rho$ , égal au rayon de l'analyseur, appelé *cercle de Rowland*. Cette géométrie focalisante permet de conserver la résolution expérimentale en maintenant le détecteur au point de focalisation de l'analyseur. La bonne focalisation des analyseurs nécessitent deux conditions :

- *la réflexion spéculaire* : en tout point, les angles d'incidence et de réflexion doivent être égaux par rapport aux plans de réflexion du cristal
- *la réflexion de Bragg* : l'angle de déflexion du faisceau doit être le même en tout point de la surface.

Ces deux conditions ne sont remplies simultanément qu'en l'unique point de l'analyseur appartenant au cercle de Rowland c'est-à-dire, son centre.

Il existe deux types d'analyseurs sphériques conduisant chacun à une géométrie différente : celle de Johann [70] et celle de Johansson [71]. La géométrie de Johansson, idéale mais rarement utilisée, consiste à courber la surface de l'analyseur au rayon du cercle de Rowland tandis que les plans réflecteurs sont courbés à un rayon double. Toute la difficulté provient de cette double courbure alors qu'initialement les plans réflecteurs sont parallèles à la surface du cristal. La géométrie de Johann, illustrée figure 3.3, est plus simple à mettre en œuvre. Il suffit de courber le cristal parfait pressenti comme analyseur à un rayon égal au diamètre du cercle de Rowland. Cette géométrie mène à des astigmatismes dus à l'écart de la surface de l'analyseur au cercle. Elle constitue néanmoins une approximation suffisamment proche de la géométrie de Johansson pour être utilisée dans les mesures de dif-

fusion inélastique que nous nous proposons d'effectuer car l'angle de Bragg est suffisamment grand et la taille (diamètre) de l'analyseur suffisamment petite. Les analyseurs avec lesquels nous avons travaillé étaient de ce type.

Toutes les mesures présentées aux chapitres 4 et 5 ont été effectuées en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ , schématisée figure 3.2(c). La partie du faisceau diffusé récupérée par l'analyseur forme le même angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon que le faisceau incident. Il s'ensuit que la part de faisceau qui est analysé forme un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident d'où le nom de cette géométrie. Elle permet d'orienter avec précision le moment de transfert  $q$  (équation 2.1) le long de la normale à la surface. Du point de vue instrumental, le bras de l'analyseur forme un angle  $2\theta$  avec la table incidente et la surface de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident.

Le spectromètre décrit autorise les deux sortes d'études mentionnées au chapitre 2 : les mesures en énergie et celles en dispersion sans avoir à bouger l'échantillon par ailleurs aligné. Dans une étude en énergie, un point dans une BZ correspondant à un moment de transfert  $q$  précis est choisi, c'est-à-dire que l'expérimentateur se place dans une configuration  $\theta$ - $2\theta$  donnée. Chaque scan de l'étude est effectué à une énergie incidente différente, changée grâce au gap de l'onduleur en entrée de la ligne. La rotation de l'analyseur dans le plan horizontal permet d'analyser les RX en énergie. En effet, d'après l'équation 3.2, à chaque énergie correspond un angle de réflexion unique. Mais, cette rotation fait évoluer le cercle de Rowland. En conséquence, afin de maintenir la focalisation de l'analyseur sur le détecteur, ce dernier se déplace de concert avec l'analyseur grâce aux translations de son support de façon à rester sur le cercle de Rowland.

Les études en dispersion se font à une énergie incidente choisie. Les scans sont réalisés à différents points de la BZ. Le moment de transfert  $q$  est maintenu perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Dans ces conditions, chaque moment de transfert est relié de façon unique à un couple  $\theta$ - $2\theta$ . Les bras de l'analyseur et du détecteur sont déplacés afin d'obtenir la géométrie adéquate.

Les analyseurs sont un élément clé du spectromètre. De leur capacité à analyser dépend la qualité des mesures. Nous avons développé, durant ma thèse, des analyseurs en utilisant une technique de la microélectronique connue depuis les années 1960, mais encore inutilisée pour le type d'application proposée. Ce développement a été motivé par le fait qu'aucun analyseur n'atteignait une résolution suffisante pour détecter les excitations vers 1 eV que nous voulions étudier. Par ailleurs, les simulations de résolution avec des analyseurs courbes donnaient une résolution nettement moins élevée que celle trouvée expérimentalement. Nous avons donc cherché d'où venait cette disparité.

## 3.2 Réalisation d'analyseurs

### 3.2.1 Contexte scientifique et technique

L'analyseur monté sur le spectromètre, lors de mesures, doit balayer l'énergie diffusée en changeant d'angle de Bragg (équation 3.2). Comme la section efficace de diffusion inélastique est petite, un analyseur sphérique est utilisé afin de maximiser l'angle solide intercepté. Les analyseurs sont généralement des cristaux de Ge ou de Si de forme circulaire.

Cinq principales contributions à la résolution totale en énergie sont dénombrées dans la géométrie de Rowland :

1. *la résolution intrinsèque* : contribution de la largeur de Darwin et des contraintes dues aux déformations. La largeur de Darwin est théoriquement la meilleure résolution atteignable. Dans le cas symétrique (plans de réflexion parallèles à la surface du cristal) et pour un cristal parfait, elle est donnée par :

$$\omega_s = \frac{2\lambda^2 r_e C |F_{hkl}| e^{-M}}{\pi V_0 \sin 2\theta_B} \quad (3.3)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident,  $r_e$  le rayon classique de l'électron,  $C$  le facteur de polarisation (égal à 1 pour la polarisation  $\sigma$  et  $\cos 2\theta_B$  pour la polarisation  $\pi$ ),  $|F_{hkl}|$  le module du facteur de structure,  $e^{-M}$  le facteur de Debye-Waller dépendant de la température, souvent considéré comme égal à 1 à température ambiante,  $V_0$  le volume de la cellule unité et  $\theta_B$  l'angle de Bragg.

2. *la contribution de l'erreur de Johann* : elle est due au fait qu'un seul point de l'analyseur appartient réellement au cercle de Rowland. La distribution d'intensité  $e_J$  est [115] :

$$\epsilon_J = |\epsilon|^{-1/2} \quad (3.4)$$

où  $\epsilon$  est l'aberration de Johann dans le plan horizontal de diffusion :  $\epsilon = -\frac{1}{2}(\frac{x}{\rho})^2 \cot \theta_B$  avec  $0 \leq x \leq r$  où  $r$  est le rayon de l'analyseur et  $\rho$  son rayon de courbure.

3. *la contribution de l'erreur axiale de Johann* : elle a la même origine que celle de l'erreur de Johann mais dans la direction perpendiculaire. Pour des analyseurs sphériques, l'aberration angulaire est donnée par  $\epsilon = \frac{1}{2}(\frac{y}{\rho})^2 \cot \theta_B$  avec de la même façon,  $0 \leq y \leq r$ .
4. *la contribution de la source* qui possède une taille finie. La résolution en énergie  $\Delta E$ , donnée par la loi de Bragg différentielle s'obtient par différenciation de l'équation 3.2 en considérant la distance inter-réticulaire connue avec une



précision infinie :

$$\frac{\Delta E}{E} = \cot \theta_B \Delta \theta \quad (3.5)$$

$\Delta \theta$  est la divergence du faisceau ( $\Delta \theta = x/R$ , avec  $x=0,05$  m et  $R=2$  m pour les analyseurs utilisés).

5. *la contribution de la bande passante en énergie du faisceau incident* ou plus simplement la largeur en énergie du faisceau incident.

Ces cinq contributions étant indépendantes, la résolution totale en est la convolution. A ce point, nous avons estimé la résolution théoriquement accessible avec des analyseurs courbés sphériquement. Les calculs prédisent des largeurs à mi-hauteur (FWHM) comprises entre 50 et 60 meV selon l'énergie (seuil K de Co, Ni et Cu) et les réflexions cristallines du Si correspondantes. Les contributions 2, 3 et 4 dépendent de  $\cot \theta_B$ . Plus  $\theta_B$  est proche de la rétrodiffusion, soit de  $90^\circ$ , plus ces contributions sont faibles. Mais, la rétrodiffusion stricte ne peut jamais être atteinte : il faudrait que le détecteur soit au même endroit que l'échantillon.

Masciovecchio et al. [87] ont réalisé des analyseurs pour des mesures IXS non résonantes avec une résolution de l'ordre du meV. Il est connu qu'une telle résolution est possible sous certaines conditions (de géométrie en particulier) à l'aide d'analyseurs constitués de petits cristaux parfaits collés sur une surface sphérique, appelés analyseurs en mosaïque. La sphère de Rowland est approchée par une surface polygonale dans ce cas. Cette méthode élimine en effet les contraintes élargissant la résolution intrinsèque. Les autres contributions à la résolution sont réduites en travaillant le plus proche possible de la rétrodiffusion ( $\theta_B=89,95^\circ$ ). De plus, des réflexions d'indices élevés (888, 999 ou 11,11,11) aident encore à diminuer la largeur de Darwin.

Malheureusement, ces moyens d'améliorer la résolution en énergie ne s'appliquent pas aux mesures RIXS. L'énergie incidente  $y$  est fixée par le seuil étudié. Elle limite les angles de Bragg possibles par l'équation 3.2 à des angles inférieurs à  $80^\circ$  avec l'exception notable du Cu [1, 76]. La loi de Bragg donnent plusieurs couples d'angles et de réflexions. Le choix se porte évidemment sur le couple dont l'angle est le plus proche de la rétrodiffusion. Il y a donc généralement un couple de valeurs différent pour chaque seuil étudié. La table 3.1 les liste pour les seuil K du Co, Ni et Cu pour des analyseurs de Si ou de Ge ainsi que leur largeur de Darwin  $\omega_s$ . Quoiqu'il en soit, ces couples restent trop éloignés de la rétrodiffusion pour que l'utilisation des analyseurs en mosaïque soit intéressante.

Par exemple, au seuil K du Cu (8979 eV), pour un cercle de Rowland de 2 m, prenant  $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$  comme taille typique des cubes des analyseurs en mosaïque, la contribution en énergie des cubes est de 124 meV pour un analyseur

Matériau	$E(\text{eV})$	Silicium			Germanium		
		$\theta_B(^{\circ})$	$h\ k\ l$	$\omega_s\ (\text{meV})$	$\theta_B(^{\circ})$	$h\ k\ l$	$\omega_s\ (\text{meV})$
Co	7709	76,169	533	31	79,85	444	81
Ni	8333	78,040	551	25	79,609	642	66
Cu	8979	77,561	553	20	86,832	733	35

TAB. 3.1 – **Spécifications des seuils K pour des analyseurs courbés à 2 m.**  $\theta_B$  : angle de Bragg le plus proche de la rétrodiffusion pour la réflexion considérée,  $h\ k\ l$  : réflexion du cristal,  $\omega_s$  : largeur de Darwin.

de Ge ( $\theta_B=86,832^{\circ}$  pour la réflexion 733) et de 495 meV pour un analyseur de Si ( $\theta_B=77,561^{\circ}$  pour la réflexion 553). La contribution de la taille des cubes seule est de l'ordre des résolutions totales recherchées. Au seuil K du Ni, les contributions sont de 382 meV pour un analyseur de Ge en utilisant la réflexion 642 et de 441 meV pour un analyseur de Si avec la réflexion 551. Les analyseurs en mosaïque ne sont, en général, pas adaptés aux expériences RIXS. Ils sont utilisés pour des mesures IXS non résonantes (par exemple, mesures de phonons), où il est possible de travailler à un angle très proche de la rétrodiffusion. En conséquence, nous nous sommes tournés vers des analyseurs courbés pour nos expériences.

La surface des analyseurs monocristallins courbés ont, contrairement aux analyseurs en mosaïque, des déformations et des contraintes liées à leur courbure. Leur résolution en énergie en est dégradée mais ils permettent de travailler avec un angle de Bragg nettement différent de  $90^{\circ}$ . L'élargissement dû aux contraintes du cristal courbé est nettement inférieur à l'élargissement dû aux cubes des analyseurs en mosaïque aux angles de travail. Au seuil K du Cu, la résolution théorique d'un analyseur de Si courbé à 2 m sur la réflexion 553 est de 59 meV FWHM, sa largeur de Darwin de 20 meV (voir table 3.1).

La réalisation des mesures que nous nous proposons d'effectuer, les excitations de champ cristallin au seuil K des métaux de transition Co, Ni et Cu dans des oxydes, demande une résolution bien inférieure à 500 meV FWHM. D'après les calculs, cette résolution peut potentiellement être atteinte. Or, les mesures RIXS sont communément réalisées à une résolution de 1 eV FWHM avec des analyseurs de Si courbés à 1 m [73, 67, 34, 30, 54]. Nous avons attribué ces résultats décevants à la mauvaise qualité du procédé de fabrication des analyseurs courbés consistant à coller la plaquette de Si ou de Ge sur le support courbe (généralement du verre) dans la presse permettant de courber.

Cependant, certains travaux de spectroscopie RIXS effectués avec des résolutions de 300 meV FWHM ont été publiés [55, 13, 17, 41, 29]. Il faut noter que les mesures réalisées à plus basse énergie que les seuils K du Co, Ni ou Cu, au seuil

K du Mn (6539 eV) par exemple, permettent d'obtenir facilement une meilleure résolution étant donné que les RX pénètrent moins profondément dans l'analyseur. Par ailleurs, l'utilisation courante de masques sur les analyseurs ou de fentes étroites devant le détecteur améliore la résolution en faisant abstraction des défauts éventuels de l'analyseur courbé ou en réduisant la contribution de la taille des cubes de l'analyseur en mosaïque. Dans les deux cas, le flux est réduit et la question de fond demeure : comment créer un meilleur analyseur ?

La résolution très médiocre des analyseurs de Si standard provient selon nous de deux principales raisons. La première résulte de la couche de colle non homogène entre la plaquette de Si et la matrice de verre (de pyrex le plus souvent car ce dernier présente un coefficient de dilatation thermique très proche de celui du Si). Cette couche de colle induit des contraintes et des bosses à la surface de l'analyseur. La seconde découle d'un mauvais polissage des plaquettes à l'origine des erreurs de pentes à la surface de l'analyseur donc une mauvaise analyse des RX qui frappent ces parties.

Nous avons agi sur les deux causes pour améliorer la résolution en énergie. Premièrement, nous avons supprimé la couche de colle en utilisant la technique de *collage anodique* [21] largement connue et utilisée dans l'industrie de la micro-électronique depuis la fin des années 1960 [123]. Cette méthode avait auparavant été utilisée par R. Verbeni et M. Kocsis à L'ESRF. En second lieu, nous avons pris un rayon de courbure de 2 m pour les analyseurs au lieu de 1 m en général. L'effet immédiat de ce plus grand rayon de courbure est de réduire les contraintes de surface et les déformations qui en résultent. Un autre avantage d'un rayon de courbure de 2 m tient dans ce que la contribution de la taille de la source à la résolution en énergie est réduite de moitié comparativement aux analyseurs d'1 m de rayon de courbure.

J'ai pu apporter ma contribution à une meilleure résolution en réalisant des analyseurs sphériques. La nouveauté provient à la fois de la courbure à 2 m afin de réduire géométriquement la contribution à la résolution et du collage anodique. Avec l'aide de la cellule projet de l'IMPMC, Marc Morand et Frédéric Gélébart, nous avons mis au point une presse spécifique à cette application. Puis, nous avons été accueilli par Jean-Luc Pelouard et Nathalie Bardou du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures à Marcoussis, pour effectuer les collages en salle blanche (classe 1000).

Le Si et le Ge sont tous deux candidats comme cristaux analyseurs. L'argument majeur est donc de savoir lequel des deux matériaux permet de travailler au plus proche de la rétrodiffusion. D'après le tableau 3.1, le Ge ne présente un intérêt certain que dans le cas du Cu (angle de Bragg  $\theta_B = 86.832^\circ$ ). Pour les deux autres éléments : Co et Ni les angles sont similaires. Étant donné qu'aucune famille de

plans réflecteurs n'en contient une autre, nous avons spécifiquement réalisé un analyseur par seuil. Compte tenu de sa large utilisation dans de nombreux domaines, les techniques de synthèse du Si ainsi que son polissage sont bien maîtrisés. Son coût de revient est plus faible que celui du Ge. Nous avons, pour ces raisons, choisi le Si comme matériau réflecteur pour nos analyseurs.

Une règle empirique commode pour courber des plaquettes de Si indique que la limite élastique d'une plaquette de Si est atteinte lorsque le rapport entre l'épaisseur de la plaquette et le rayon de courbure est égal ou supérieur à  $10^{-3}$ . Afin de conserver une marge de manœuvre substantielle, nous avons choisi des plaquettes de Si de  $500\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur (cette dernière est de plus une épaisseur commerciale courante) pour courber à 2 m.

Les résultats présentés dans ce chapitre proviennent de campagnes de mesures à Spring-8, sur la ligne BL12XU précédemment décrite. Les énergies incidentes varient de 7709 eV à 8979 eV. Aucun masque n'a été utilisé, les fentes devant le détecteur ne donnent pas lieu à une réduction de flux.

### 3.2.2 Principe de la méthode de la liaison anodique

La technique de la liaison anodique aussi connue sous le nom d'*anodic bonding* consiste à souder un isolant sur un semiconducteur ou un matériau métallique grâce à une force électrostatique. Généralement, il s'agit d'un élément de silicium avec un élément en verre contenant des ions d'un métal alcalin (le plus souvent du sodium). Comme déjà mentionné, le pyrex possède un coefficient de dilatation thermique proche de celui du Si et contient de plus du sodium sous la forme de molécules de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Il est donc tout à fait adapté à cette application. Les travaux antérieurs utilisant le collage anodique y ont fait massivement appel. Une étude bibliographique approfondie ainsi que les caractéristiques de ce verre particulier sont accessibles dans la thèse de Patrick Favaro [36]. Les meilleurs résultats de collage anodique sont obtenus avec le pyrex 7740 de Corning, nous nous sommes conformés à ce choix.

Le principe du collage anodique comprend simultanément le chauffage des pièces à coller et l'application d'un potentiel électrique statique négatif par l'intermédiaire d'une cathode métallique entre la matrice de pyrex et la plaquette de Si. L'effet cumulé de la température et du champ électrique dissocie les molécules de  $\text{Na}_2\text{O}$  en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{O}^{2-}$  dans le verre selon l'équation  $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$ . Les ions  $\text{Na}^+$  étant les plus petits et de ce fait les plus mobiles se mettent en mouvement en direction de la cathode sous l'effet du champ électrique statique, cf. figure 3.4. Ils laissent derrière eux une zone chargée négativement dans la région de l'interface Si-pyrex provenant des ions fixes  $\text{O}^{2-}$ . Il se crée entre ces derniers et les

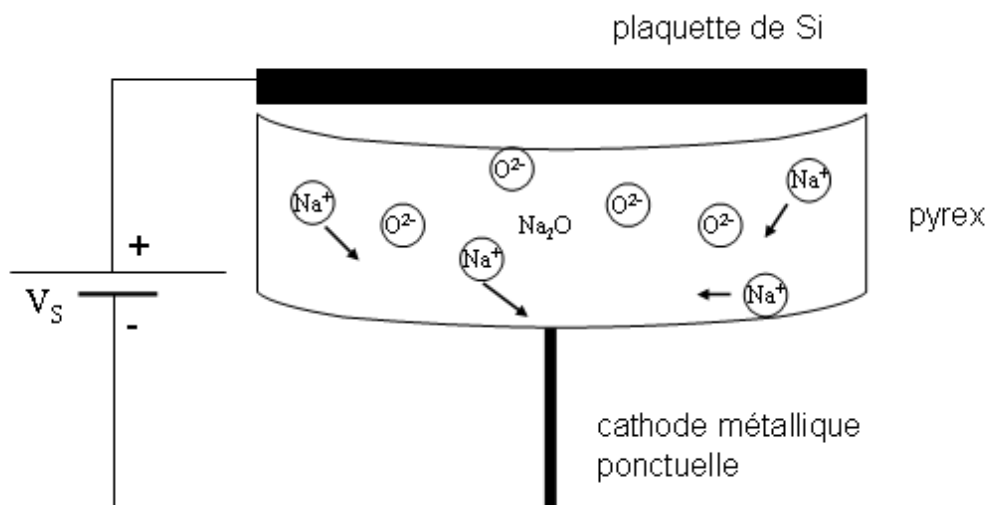


FIG. 3.4 – **Principe de la méthode du collage anodique** Les molécules  $\text{Na}_2\text{O}$  sont dissociées sous l'effet de la température et du champ électrique statique. Les ions  $\text{Na}^+$  sont attirés par la cathode métallique ponctuelle. Les ions  $\text{O}^{2-}$  sont à l'origine du champ électrostatique qui se crée entre la matrice de pyrex et la plaquette de Si contenant des charges positives.

charges positives contenues dans la plaquette de Si un champ électrostatique élevé qui amène en contact étroit la matrice de pyrex et la plaquette de Si. A terme, il y a formation de liaisons chimiques stables  $\text{Si-O-Si}$  à l'interface. Ces liaisons, impliquant un ion Si de la plaquette et un autre de la matrice de pyrex, rendent le processus de liaison anodique irréversible (il faut usiner pour désolidariser les deux éléments soudés par cette méthode).

L'une des grandes forces de cette technique est de pouvoir coller les deux solides dans n'importe quelles conditions de propreté. Les poussières résiduelles sont enclavées ou réduites en de plus petites particules qui s'incrusteront dans l'un des solides mais ne constituent en rien un obstacle.

Dans la suite, j'explique me mettre dans des conditions très strictes de propreté, non pas en vue de l'application de la technique de collage anodique mais pour espérer faire des analyseurs à RX de très bonne qualité. Ils ne supportent aucune imperfection de surface et les poussières incrustées sont à l'origine de déformations de surfaces importantes. Ces déformations sont visibles à l'œil nu et rendent inutilisable les zones déformées puisque ces déformations, contraintes par

la courbure, élargissent la résolution en énergie.

### 3.2.3 Mise en œuvre expérimentale

Nous disposons de plaquettes orientées Si 553 pour le seuil K du Cu, Si 551 pour le seuil K du Ni et Si 533 pour le seuil K du Co, de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les matrices de verre sont en pyrex 7740 de Corning, de forme circulaire, de diamètre 100 mm, d'épaisseur 16 mm en bordure et de rayon de courbure de 2 m. Les plaquettes de Si sont courbées entre deux pièces de pyrex, l'une concave et l'autre convexe.

Les surfaces à coller doivent être soigneusement lavées afin d'éviter toute contamination par la poussière. La qualité du futur analyseur dépend ainsi en grande partie de la phase de préparation.

Un traitement chimique est appliqué aux surfaces préalablement au collage. Disposant de protocoles bien établis dans la littérature de la microélectronique [59, 49], nous avons adopté dans les grandes lignes ces procédés de nettoyage et de préparation [7, 125]. Il comprend les étapes suivantes :

1. nettoyage des surfaces : bain d'acétone et ultrasons simultanément
2. nettoyage de contaminations organiques résiduelles provenant du solvant (acétone) ou de tout autre processus antérieur :
  - Bain dans une solution de  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  (5 :1 :1). Les impuretés à la surface sont emprisonnées dans une couche d'oxyde.
  - Bain dans une solution d'acide fluorhydrique à 2% pour enlever la couche d'oxyde produite par la solution de peroxyde d'ammonium.
3. rinçage à l'eau déionisée et séchage au pistolet d'azote ( $\text{N}_2$ ).

Le traitement chimique brièvement exposé ci-dessus rend les surfaces à coller hydrophiles en laissant les liaisons de surface pendantes. Il a pour but de faciliter le collage [82]. L'angle de contact entre les espèces chimiques est réduit et la solidité des liaisons augmente.

A la suite de ce traitement, la propreté est très scrupuleusement vérifiée optiquement. Enfin le «sandwich» est assemblé. Il se compose de bas en haut de la matrice de pyrex concave (sur laquelle sera collée la plaquette de Si), la plaquette de Si, une feuille d'aluminium (alimentaire) doublée d'une feuille de kapton d'épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ , puis la matrice de pyrex convexe comme l'indique le schéma 3.5(a). Les feuilles d'aluminium et de kapton forment l'anode : la feuille d'aluminium est mise au potentiel nul tandis que le kapton isole la matrice convexe du reste du sandwich afin d'éviter tout collage intempestif entre l'aluminium et cette

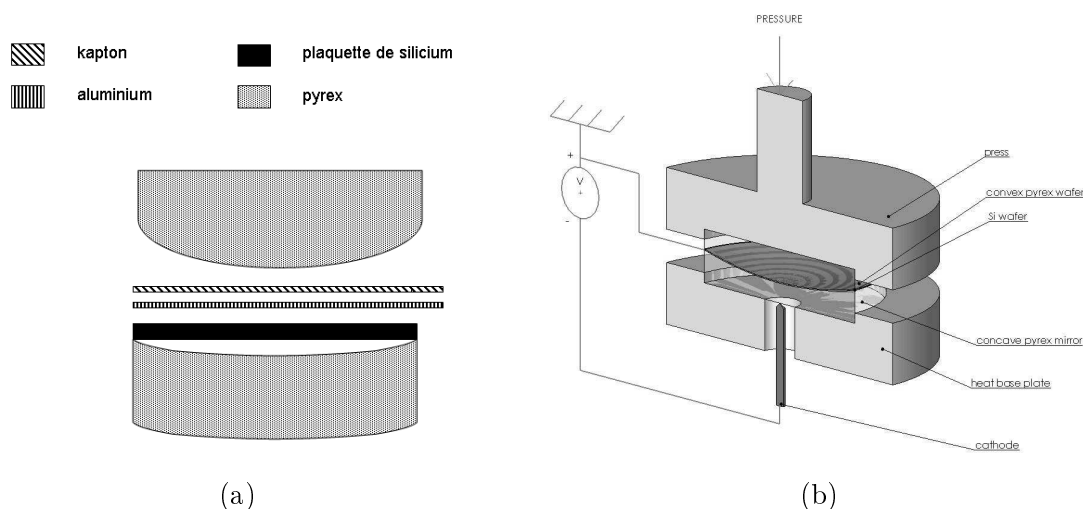


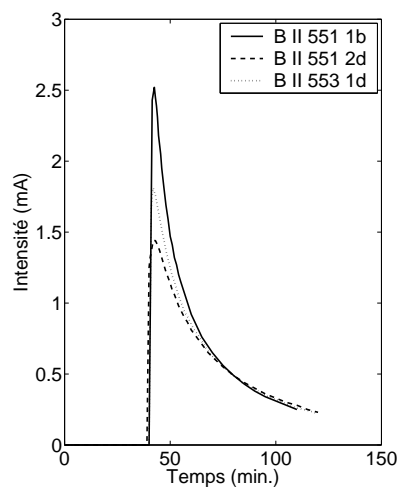
FIG. 3.5 – (a) : **Construction du sandwich pour le collage d'un analyseur de bas en haut** : matrice de pyrex concave, plaquette de Si, feuille d'aluminium alimentaire donnant le 0 du potentiel électrique, feuille de kapton pour isoler les deux pièces à coller des autres pièces, matrice de pyrex convexe donnant la courbure à la plaquette de Si. (b) : **Schéma de la presse** La pression est appliquée par le haut, le potentiel négatif est appliqué sur la matrice concave par l'intermédiaire d'une cathode ponctuelle.

dernière.

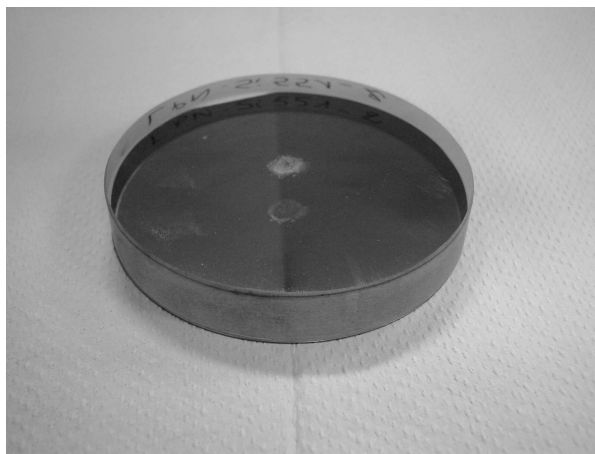
Le système de mise sous presse, illustré figure 3.5(b), a été conçu à partir d'un dispositif expérimental communément utilisé décrit par exemple dans la référence [3]. Il est constitué d'une plaque chauffante permettant d'atteindre au moins  $300^{\circ}\text{C}$  à l'interface des deux éléments à coller, et d'un circuit haute tension branché entre la matrice de verre et la plaquette de Si.

Sur la presse réalisée à l'IMPMC, la pression est appliquée par le haut du système via un ressort. La haute tension passe par une cathode ponctuelle (à l'échelle de la matrice de verre) située sous la matrice concave, c'est à dire sur la face opposée de la face à coller. Nous avons orienté le choix vers une cathode ponctuelle car les liaisons chimiques, quand elles ont lieu, s'étendent radialement ce qui évite aux bulles d'air de se retrouver prisonnières du collage [7]. Le chauffage provient d'une plaque chauffante intégrée dans le support de la matrice de pyrex concave.

Le sandwich prêt est inséré dans la presse. La pression de travail d'environ 100 kg est appliquée à froid, puis le chauffage, par paliers d'une centaine de degrés, jusqu'à  $430^{\circ}\text{C}$  en consigne sur la plaque chauffante. L'interface Si-Pyrex est aux environs de  $300^{\circ}\text{C}$ . Après thermalisation du système à la température de travail, le collage proprement dit est opéré : une haute tension de -1500 V est appliquée. Le



(a)



(b)

FIG. 3.6 – (a) : **Caractéristiques  $I(t)$  d'analyseurs.** A pression constante il existe une dépendance en température, plus la température est élevée, plus la caractéristique  $I(t)$  possède un pic élevé et étroit. (b) : **Photo d'un analyseur** par A. Jeanne-Michaud (IMPMC). La gris sombre uniforme est la marque du collage. Dans les bulles d'air emprisonnées, des franges d'interférences sont visibles et l'ensemble est d'un gris plus clair. La trace blanche au centre de la face plate de la matrice, opposée à l'interface Si-pyrex, est un dépôt de sodium à l'emplacement de la cathode.

processus est suivi par l'intensité du courant au maximum de l'ordre de 2–3 meV dans le circuit due aux ions sodium se déplaçant à l'intérieur de la matrice de pyrex concave. Pour nos analyseurs, le temps de collage effectif (temps de mise sous tension) oscille entre 70 et 80 min.. Nous attendions que le courant soit stable et faible : inférieur au dixième du maximum du pic (figure 3.6). Il est alors considéré comme courant résiduel. Les ions ne bougeant plus, aucune liaison chimique ne se forme plus, le collage est donc terminé.

Le nom des analyseurs répond à une systématique codée en lettres et en nombres. Leur nomenclature est de la forme :

LM            Ch.R.            hkl            –            Ch. A.            Lm

- LM (Lettre majuscule) : lot de matrices de pyrex (A=1ère livraison, B=2ème, ...)
- Ch.R. (Chiffre romain) : lot de plaquettes de Si (I : 1ère livraison, II : 2ème, ...)
- hkl : (Indice de Miller) : orientation des plaquettes de Si
- Ch. A. (Chiffre arabe) : numéro de série : rang de fabrication de l'analyseur
- Lm (Lettre minuscule) : rang de la plaquette dans sa boîte

A pression constante, la caractéristique  $I(t)$  dépend de la température de collage (figure 3.6(a)). La haute tension a été appliquée, dans les cas présentés, après



40 min. de montée en température et de thermalisation. L'amplitude du pic d'intensité au moment de la mise sous tension est sensible à la température. En effet, la mobilité des ions augmente avec la température donc les ions bougent plus facilement de part et d'autre de la matrice de pyrex à haute température. L'analyseur B II 551 1b a été collé à une température de consigne de 450°C tandis que les deux autres B II 551 2d et B II 553 1d l'ont été à 430°C. La quantité de charge déplacée pendant le processus de collage est un indicateur de la solidité ainsi qu'indirectement de la qualité du collage. Elle est obtenue en intégrant le courant par rapport au temps ( $t_{col}$  est le temps effectif de collage) :

$$\int_0^{t_{col}} I(t)dt \quad (3.6)$$

La solidité du collage dépend de la densité de liaisons Si-O-Si à l'interface tandis que la qualité de l'analyseur est lié à la façon dont la plaquette de Si épouse sa matrice concave. Dans les deux cas, une grande quantité de charge déplacée est profitable car plus la densité de liaisons à l'interface est grande, plus la plaquette de Si est amenée en contact étroit avec sa matrice. Pour les analyseurs présentés dans le paragraphe suivant les charges déplacées sont de 44,36 mC pour A I 553-3, de 54,58 mC pour B II 551-1b et de 47,46 mC pour A I 533-1.

### 3.3 Détermination de la résolution intrinsèque des analyseurs

En spectroscopie RIXS, l'expérimentateur est intéressé par la résolution totale qui peut être obtenue. Parallèlement, le flux doit être le plus élevé possible et, les conditions expérimentales optimales sont celles où la largeur du faisceau incident et la résolution intrinsèque de l'analyseur sont du même ordre de grandeur en énergie. Les autres contributions à la résolution en énergie sont minimisées au maximum. La résolution totale est donc supérieure à la résolution intrinsèque de l'analyseur.

Les mesures présentées dans ce paragraphe ont été effectuées en tenant compte des considérations mentionnées ci-dessus. La résolution intrinsèque des analyseurs peut être extraite avec une procédure de déconvolution. Comme l'élargissement de la résolution totale de l'analyseur est du même ordre de grandeur que la résolution intrinsèque, la déconvolution ne donne pas une solution unique. J'ai donc adopté l'approche par itérations successives qui consiste à convoluer les contributions principales, qu'elles soient mesurées ou reconstituées, avec une gaussienne de FWHM variable jusqu'à obtenir un bon accord avec la résolution expérimentale. Les contributions de l'erreur axiale de Johann et de l'erreur de Johann étant négligeables, il

reste comme contributions significatives : la largeur en énergie du faisceau incident, la contribution de la taille de la source et la résolution intrinsèque de l'analyseur.

La largeur en énergie de la source est reconstituée à partir de la taille du faisceau incident à la position de l'échantillon par une gaussienne dont les paramètres dépendent de la géométrie. La résolution intrinsèque a été calculée théoriquement par Cécile Malgrange (IMPMC), en résolvant les équations de Takagi-Taupin (TT). Le calcul prend en compte la courbure du cristal de Si. La convolution de ces trois contributions donne une limite inférieure à la résolution d'un analyseur. Effectivement, la taille de la source et la contribution en énergie du faisceau incident contribuent aussi à la résolution expérimentale. Les calculs des résolutions intrinsèques des analyseurs représentent une limite théorique inférieure.

Les tests se sont déroulés à Spring-8 pour les analyseurs A I 553-3 et B II 551-1b et à l'ESRF pour l'analyseur A I 533-1. Toutes les mesures de résolution ont été effectuées en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ . La contribution de la taille de la source à la résolution totale en énergie est directement dépendante de la taille des faisceaux incident et diffusé à l'emplacement de l'échantillon. Les termes faisant intervenir l'angle  $\theta$  d'incidence et de diffusion s'annulent dans cette géométrie particulière.

Les simulations de résolution intrinsèque expérimentale des analyseurs ont été effectuées sur la base de profils gaussiens. La gaussienne est une approximation, le profil précis de la résolution intrinsèque d'un analyseur étant inconnu. Il intervient toujours dans un profil contenant plusieurs contributions et les déconvolutions sont délicates. J'ai réalisé les calculs présentés dans ce paragraphe avec des profils de résolution lorentziens car la forme des résolutions expérimentales est généralement un hybride entre la gaussienne et la lorentzienne. Les lorentziennes réduisent d'environ 30% les FWHM des résolutions intrinsèques des analyseurs (155 meV au seuil K du Cu au lieu de 218 meV ; 130 meV au seuil K du Ni au lieu de 190 meV et ; 95 meV au seuil K du Co au lieu de 161 meV). Seulement, les profils lorentziens ne cadrent pas avec le profils des mesures expérimentales. Les queues de chaque côté du maximum, bien plus larges dans le cas des lorentziennes que des gaussiennes, faussent les convolutions en leur donnant une contribution non négligeable et inexistante expérimentalement. J'y reviens à la fin de ce paragraphe avec la figure 3.10.

L'analyseur A I 553-3 permet de travailler au seuil K du Cu (8979 eV) avec un angle de Bragg  $\theta_B$  de  $77,561^\circ$  en utilisant la réflexion 553 du Si. Il a été testé à Spring-8 en janvier 2004 avant l'acquisition de données sur CuO et  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les résultats obtenus sont présentés figure 3.7 en parallèle avec les calculs les concernant. La contribution du faisceau incident à la résolution totale a été obtenue en l'analysant avec un cristal de Si 555 à une énergie de 9886 eV avec un angle de  $89,7^\circ$ , rétrodiffusion quasi parfaite. La largeur du pic sur le spectre obtenu est la

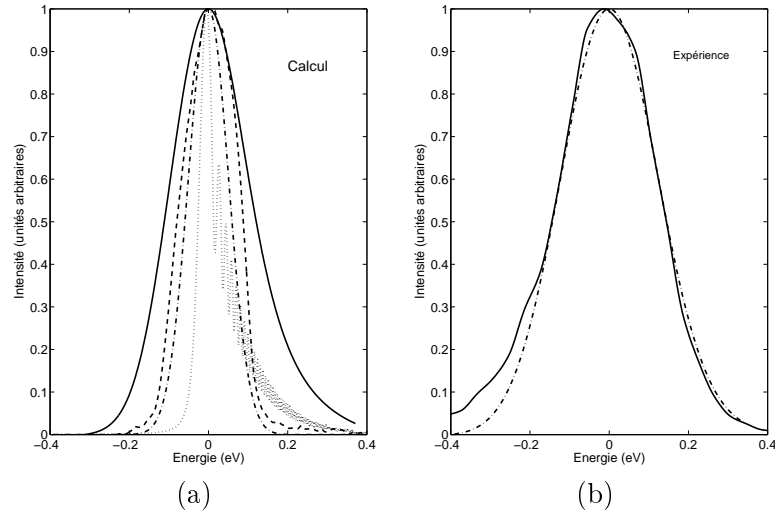


FIG. 3.7 – Résolution de l'analyseur A I 553-3

**(a) : calculs.** Ligne pointillée : calcul de la résolution intrinsèque par les équations TT, 59 meV de FWHM ; ligne tiretée : largeur du faisceau incident provenant de données expérimentales, 167 meV de FWHM ; ligne tiretée-pointillée : contribution de la taille de la source reconstituée à partir de la géométrie expérimentale, 121 meV de FWHM ; ligne pleine : convolution des trois contributions, 232 meV de FWHM. **(b) : expérience.** Ligne tiretée : résolution simulée avec une résolution intrinsèque gaussienne de 218 meV FWHM ; ligne pleine : résolution expérimentale, 291 meV FWHM. Les courbes ont été normalisées à leur maximum pour plus de clarté.

contribution du faisceau incident. Elle est de 167 meV dans ce cas précis. La largeur du faisceau incident sur l'échantillon est de 120  $\mu\text{m}$ . Elle entraîne une contribution de la taille de la source de 121 meV FWHM. Par ailleurs, la résolution théorique calculée dans le cas d'un cristal de Si courbé à 2m est de 59 meV. La convolution de ces trois contributions donne une courbe de 232 meV FWHM (courbe en trait plein figure 3.7(a)) dont la forme n'est plus exactement gaussienne puisque deux des trois courbes convoluées ne le sont pas parfaitement elles-mêmes (largeur du faisceau, mesurée expérimentalement et la résolution intrinsèque théorique).

La résolution mesurée en conditions expérimentales, donnée en trait plein figure 3.7(b), est de 291 meV FWHM. Nous considérons que la différence entre la FWHM prévue par convolution et celle mesurée expérimentalement est très majoritairement due à la résolution intrinsèque de l'analyseur qui n'a pas atteint sa valeur théorique. La résolution intrinsèque expérimentale trouvée est de 218 meV FWHM avec un profil gaussien qui épouse bien la mesure, courbe tiretée-pointillée figure 3.7(b). Cette nouvelle convolution met en évidence les asymétries du spectre expérimental probablement liées à des imperfections de surface visibles à l'œil nu sur la surface de Si de cet analyseur (particulièrement des traces de polissage).

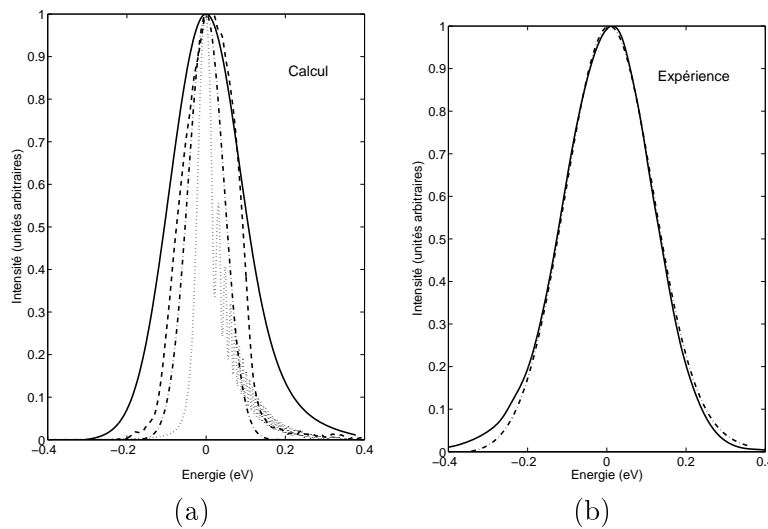


FIG. 3.8 – **Résolution de l'analyseur B II 551-1b**

**(a) : calculs.** Ligne pointillée : calcul de la résolution intrinsèque par les équations TT, 59 meV de FWHM ; ligne tiretée : largeur du faisceau incident provenant de données expérimentales, 167 meV de FWHM ; ligne tiretée-pointillée : contribution de la taille de la source reconstituée à partir de la géométrie expérimentale, 108 meV de FWHM ; ligne pleine : convolution des trois contributions, 216 meV de FWHM. **(b) : expérience.** Ligne tiretée : résolution simulée avec une résolution intrinsèque gaussienne de 190 meV FWHM ; ligne pleine : résolution expérimentale de 268 meV de FWHM. Les courbes ont été normalisées à leur maximum pour plus de clarté.

L'analyseur B II 551-1b a, quant à lui, été spécifiquement réalisé pour le seuil K du Ni. La réflexion 551 du Si autorise de travailler avec un angle de Bragg égal à  $78,04^\circ$  à une énergie incidente de 8333 eV (seuil K). Le test de cet analyseur a été effectué en Avril 2005 à Spring-8 lors d'une campagne de mesures sur NiO et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Les caractéristiques du faisceau sont les mêmes que dans le cas de l'analyseur A I 553-3. La contribution à la résolution totale du faisceau incident est donc de 167 meV FWHM (ligne tiretée de la figure 3.8(a)). Les 120  $\mu\text{m}$  de largeur de la source à l'emplacement de l'échantillon donnent une contribution de la taille de la source de 108 meV FWHM, l'angle de Bragg étant légèrement plus élevé ici (ligne tiretée-pointillée). Les calculs théoriques par les équations de TT prévoient une résolution intrinsèque de 59 meV FWHM (ligne pointillée). L'ensemble de ces trois contributions se convoluent en une courbe de 216 meV de FWHM (ligne pleine figure 3.8(a)).

Expérimentalement, la résolution totale de l'analyseur B II 551-1b est donnée par la courbe en ligne pleine de la figure 3.8(b) de FWHM 297 meV. La résolu-

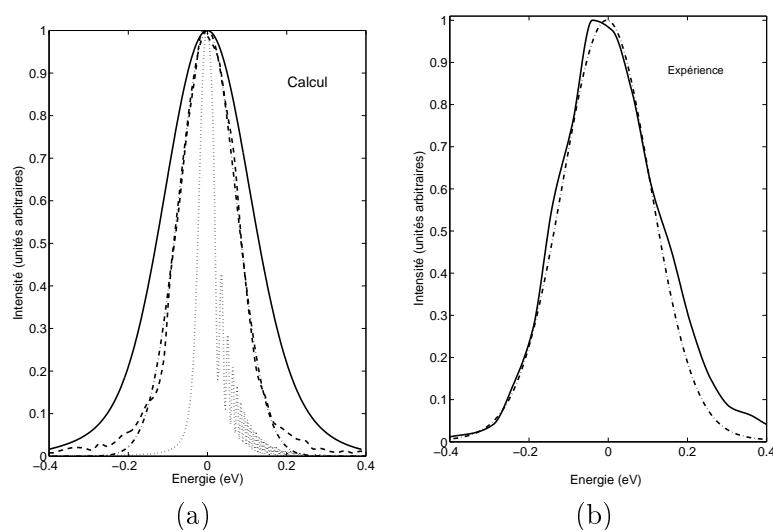


FIG. 3.9 – **Résolution de l'analyseur A I 533-1**

**(a) : calculs.** Ligne pointillée : calcul de la résolution intrinsèque par les équations TT, 50 meV de FWHM ; ligne tiretée : largeur du faisceau incident provenant de données expérimentales, 169 meV de FWHM ; ligne tiretée-pointillée : contribution de la taille de la source reconstituée à partir de la géométrie expérimentale, 171 meV de FWHM ; ligne pleine : convolution des trois contributions, 259 meV de FWHM. **(b) : expérience.** Ligne tiretée : résolution simulée avec une résolution intrinsèque gaussienne de 127 meV FWHM ; ligne pleine : résolution expérimentale, 297 meV de FWHM. Les courbes ont été normalisées à leur maximum pour plus de clarté.

tion intrinsèque est plus large que la résolution théorique prévue. La gaussienne convoluée avec la largeur du faisceau incident et la contribution de la taille de la source afin de reproduire l'expérience a une FWHM de 190 meV (ligne tiretée figure 3.8(b)). Les deux profils dont aucun n'est strictement gaussien sont en bon accord. La seule divergence réside sur les ailes des courbes à faible intensité. Elles sont légèrement moins étendues pour la courbe convoluée que pour l'expérience.

L'analyseur A I 533-1 permet de travailler au seuil K du Co, à une énergie de 7709 eV avec la réflexion 533 du Si à un angle de Bragg de  $76,17^\circ$ . Sa résolution expérimentale a été mesurée en avril 2004 sur ID16 à l'ESRF lors d'une campagne de mesure sur  $\text{LaCoO}_3$  dans le cadre d'une collaboration. Le spectromètre d'ID16 est tout à fait semblable à celui de BL12XU décrit dans le paragraphe 3.1.2. L'optique de la ligne est néanmoins légèrement différente, le monochromateur étant composé d'un cristal de Si 111 suivi d'un channel-cut de Si 440. Un cristal de Si 444 en rétrodiffusion quasi exacte ( $\theta_B = 89,5^\circ$ ) à une énergie incidente de 7909 eV nous a permis de mesurer une contribution du faisceau incident de 169 meV FWHM

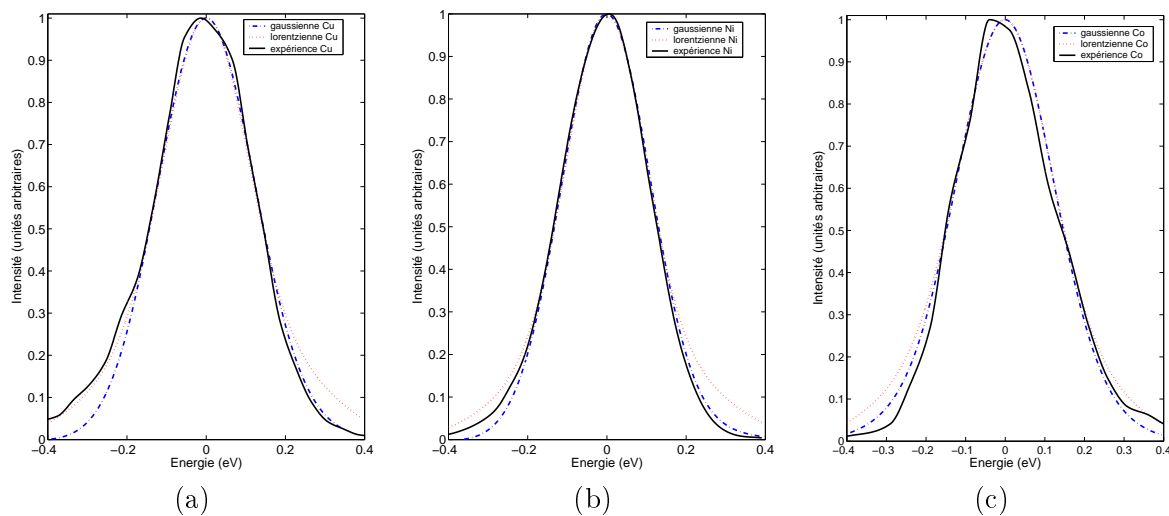


FIG. 3.10 – Comparaisons de profils lorentziens et gaussiens. (a) : analyseur **A I 553-3**, seuil K du Cu, la gaussienne a une FWHM de 218 meV et la lorentzienne de 155 meV ; (b) : analyseur **B II 551-1b**, seuil K du Ni, la gaussienne a une FWHM de 190 meV et la lorentzienne de 130 meV ; (c) ; analyseur **A I 533-1**, seuil K du Co, la gaussienne a une FWHM de 161 meV et la lorentzienne de 95 meV.

(courbe tiretée figure 3.9(a)). La taille du faisceau incident à l'emplacement de l'échantillon est de  $180\ \mu\text{m}$  dans le plan horizontal et conduit à une contribution de la taille de la source de 171 meV FWHM à l'énergie de travail (courbe tiretée-pointillée figure 3.9(a)). La résolution intrinsèque calculée est de 50 meV FWHM (courbe en pointillé figure 3.9(a)). La convolution des ces trois courbes mène à une résolution théorique de 259 meV FWHM.

L'expérience donne une résolution totale de 297 meV FWHM (ligne pleine figure 3.9(b)). La résolution intrinsèque expérimentale de profil gaussien de cet analyseur est de 161 meV FWHM (ligne tiretée figure 3.9(b)). Les deux profils ne se confondent pas tout à fait. Le spectre de résolution expérimentale de l'analyseur est nettement asymétrique, vraisemblablement pour des raisons inhérentes à la plaquette de Si et à son traitement (qualité du Si, du découpage, surtout sur les bordures et les tranches, du polissage, ... etc.). La gaussienne utilisée pour modéliser la résolution intrinsèque de l'analyseur n'en tient pas compte.

Pour finir, je présente les convolutions de la contribution du faisceau incident, de la taille de la source et d'une convolution intrinsèque de profil lorentzien pour les trois analyseurs testés et présentés ci-dessus, figure 3.10(a)–(c). La résolution expérimentale de l'analyseur A I 553-3, au seuil K du Cu, peut être modélisée par une lorentzienne de 155 meV (figure 3.10(a), ligne pointillée). Les ailes de la courbe ne correspondent pas au profil expérimental (ligne pleine). A basse énergie, les

structures asymétriques font que la lorentzienne est plus ajustée que la gaussienne, cet état de fait s'inverse à haute énergie. Comme le profil de la résolution d'une surface non altérée par des défauts de polissage ou de collage est normalement symétrique, il est probable que le profil réel de la résolution intrinsèque ne soit ni totalement gaussien ni totalement lorentzien.

Le profil de résolution de l'analyseur B II 551-1b est symétrique, figure 3.10(b), ligne pleine. La lorentzienne (ligne pointillée) et la gaussienne (ligne tiretée-pointillée) épousent parfaitement la résolution mesurée entre -0,2 et 0,2 eV. Aux énergies inférieures à -0,2 eV et supérieure à 0,2 eV, les deux simulations se distinguent l'une de l'autre. La résolution expérimentale ne s'accorde exactement avec aucun profil.

L'analyseur A I 533-1 possède un profil expérimental très asymétrique, ligne pleine sur la figure 3.10(c). Comme pour les deux cas précédents, les ailes de la lorentzienne s'étendent à l'extérieur du profil expérimental. Là encore, il est difficile de dire lequel des deux profils s'approche le plus du spectre expérimental.

Figure 3.10, la résolution expérimentale se trouve toujours entre le profil lorentzien et le profil gaussien. Etant donné que les largeurs à mi-hauteur des convolutions avec les lorentziennes sont en moyenne 30% inférieures à celles obtenues avec des gaussiennes, il est raisonnable de penser que les simulations avec des profils gaussiens offrent une majoration de la résolution intrinsèque.

### 3.4 Conclusion

Les lignes de lumière sur synchrotron sont pensées et construites en vue d'applications précises. Les expériences de diffusion IXS résonantes ou pas prennent place sur des onduleurs dans les synchrotrons de troisième génération à forte brillance (ESRF, APS, Spring-8). La diffusion RIXS nécessite en aval de l'échantillon, en plus de l'optique usuelle en amont, un spectromètre en géométrie de Rowland comprenant un analyseur et un détecteur. Les analyseurs en sont un élément clé et conditionnent la résolution totale des expériences. Au début de ma thèse, les analyseurs disponibles sur les lignes de lumière ne convenaient que moyennement aux mesures envisagées à cause de leur résolution trop faible :  $\Delta E/E \sim 10^{-4}$  pour les meilleurs alors que nous recherchions une résolution de  $10^{-5}$ . Afin de pouvoir effectuer les mesures prévues dans de bonnes conditions, nous avons réalisé des analyseurs courbes de 2m permettant de travailler aux seuils K de Co, Ni et Cu selon l'orientation de la plaquette de Si.

Après nettoyage standard et décapage, la plaquette de Si est collée sur une matrice de pyrex selon la méthode de collage anodique. Les analyseurs, courbés sphériquement, produits avec cette technique permettent d'atteindre pour la première fois des résolutions en énergie de l'ordre de 300 meV à une énergie d'environ 10 keV, soit une résolution de  $\sim 3.10^{-5}$  en conditions expérimentales. Deux éléments sont à l'origine de ce succès : la courbure, à 2 m plutôt qu'à 1 m afin de minimiser les contraintes internes de la plaquette de Si mais aussi et surtout la technique de collage anodique. Elle ne fait appel à aucun matériau de jonction entre le Si et le pyrex, et autorise par là-même la plaquette de Si à épouser parfaitement la forme concave du pyrex à l'échelle atomique. Les contraintes provenant de la couche de colle inhomogène en épaisseur sont inexistantes. Le processus est, de plus, irréversible.

Les mesures effectuées avec les analyseurs A I 553-1, B II 551-1b et A I 533-1 ont permis d'étudier des domaines d'énergie jusqu'ici laissés à l'écart par manque de résolution (voir chapitre 4 et 5). Néanmoins, des calculs de résolutions intrinsèques prouvent que des progrès restent à faire. Le découpage et le polissage des plaquettes de Si dans leur ensemble sont à améliorer. La qualité et le traitement des plaquettes de Si sont actuellement les facteurs limitants les plus importants.

Les convolutions effectuées avec une résolution intrinsèque de profil gaussien donnent une majoration de cette dernière entre 161 et 218 meV. Le profil véritable de la résolution intrinsèque se situe entre la gaussienne et la lorentzienne. D'après les simulations théoriques, la résolution intrinsèque peut encore être divisée par un facteur 2 ou 3.

Les analyseurs courbes décrits ici sont, à l'heure actuelle, les plus performants au niveau mondial pour effectuer des mesures RIXS au seuil K des métaux de transition Co, Ni et Cu. Des avancées très récentes à l'ESRF vont peut-être permettre de descendre en résolution à  $\sim 150$  meV en utilisant des cristaux en mosaïque et un détecteur 2D.





## Chapitre 4

# Monoxydes de métaux de transition

Je présente dans ce chapitre des résultats obtenus sur les monoxydes CoO, NiO et CuO lors de différentes campagnes de mesures au Japon. Cette étude s'insère dans le cadre plus général de celle des propriétés électroniques des matériaux fortement corrélés. Nous avons choisi d'effectuer un travail comparatif basé sur l'évolution des couches  $3d$  dans les oxydes de métaux de transition. Comme souligné au chapitre 2, les simulations théoriques sur ce type de composé posent des problèmes. Nous avons cependant effectué des calculs multiplets préliminaires afin de vérifier certaines hypothèses concernant les excitations basse énergie dans ces oxydes.

Les résultats de ce chapitre feront l'objet d'un article dans un futur très proche.

### 4.1 Motivation de l'étude

CoO, NiO et CuO forment une série de matériaux corrélés et, par leur position dans la classification périodique, permettent d'étudier l'influence des électrons  $3d$  sur les propriétés électroniques des oxydes. En particulier, CuO a fait l'objet de nombreuses études depuis la découverte des HTSC car il est le matériau le plus simple possédant les plans  $\text{CuO}_2$ , siège de la supraconductivité dans les cuprates. La structure électronique des oxydes de métaux de transition comme CoO, NiO ou CuO est en contradiction avec la théorie des bandes car ses approximations courantes ne sont pas justifiées (cf. chapitre 2). Leur couche de valence  $3d$  partiellement remplie devrait faire d'eux des composés métalliques alors que l'expérience les trouve isolants. Les modèles théoriques faisant des approximations moins restrictives que la théorie des bandes rendent compte de la nature isolante des monoxydes de métaux de transition de fin de série (CoO, NiO, CuO). Les propriétés macroscopiques sont liées à l'échelle atomique et la structure électronique des couches externes est de première importance dans les propriétés physiques.

Les monoxydes de Co, Ni et Cu appartiennent tous trois aux isolants de transfert de charge. Dans une vision atomique, le gap se situe entre les orbitales  $2p$  pleines de l'O et les états  $3d$  vides du métal bien que dans la réalité des mesures, l'attribution ne soit pas aussi simple. Les bandes sont toutes hybridées avec une symétrie  $p$  ou  $d$  majoritaire. Cet effet est visible sur les courbes XANES réalisées sur ces composés sans qu'il soit possible d'attribuer les structures à des transitions précises [51], seule leur symétrie majoritaire est définie. En 1980, R. A. Bair et W. A. Goddard ont été les premiers à recourir à une combinaison linéaire de deux configurations électroniques pour décrire l'état fondamental du Cu dans le composé  $\text{CuCl}_2$  afin d'expliquer la double structure systématiquement observée dans leurs spectres XANES [10]. Ce principe est maintenant communément accepté et utilisé [44, 85] et a été étendu à plus de deux configurations dans certains calculs [122]. Dans cette image, les états fondamentaux sont décrits par une combinaison linéaire des configurations électroniques nominale  $3d^n$  et de transfert de charge  $3d^{n+1}\underline{L}$  pour un ion de transition possédant  $n$  électrons sur sa couche  $d$  (voir chapitre 1). Dans toute l'étude présentée ici, nous nous limiterons à deux configurations.

Les configurations négligées seraient du type  $3d^{n+2}\underline{L}^2$ ,  $3d^{n+3}\underline{L}^3$ , ... avec deux, trois ... trous dans la bande de valence du ligand.

Le but des mesures présentées ici est double. Premièrement, les données collectées permettent de mieux comprendre les possibilités de la spectroscopie RIXS et les informations que l'on peut en extraire par des mesures sur des composés déjà largement étudiés par d'autres techniques (EELS, XPS, XAS ... etc). Deuxièmement, des informations nouvelles sur la structure et la dynamique électronique des monoxydes de métaux de transition étudiés sont obtenues par le biais des états vides.

Les excitations, mesurées pour la première fois au fois seuil K des métaux de transition avec une résolution totale de 300 meV FWHM, ainsi que leur dynamique dans une BZ permettent de mieux comprendre la nature d'une partie des excitations observées. Les informations collectées sur les composés binaires peuvent servir de base pour la compréhension de composés plus complexes. Les HTSC sont tous des oxydes de Cu et une connaissance plus approfondie du monoxyde malgré des propriétés physiques différentes semble incontournable, au moins pour comparaison.

$\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{CuO}$  ont en commun d'être des isolants de transfert de charge, la bande de valence est pleine et la bande de conduction à une énergie trop élevée pour que les électrons y soient excités sans intervention extérieure à température ambiante. Dans ces composés, la bande  $2p$  du ligand, (ici l'O) se situe en énergie entre les états  $3d$  occupés et  $3d$  vides de l'ion métallique, cf. figure 4.1. Les états  $3d$  vides sont localisés dans le gap. La bande de valence est majoritairement consti-

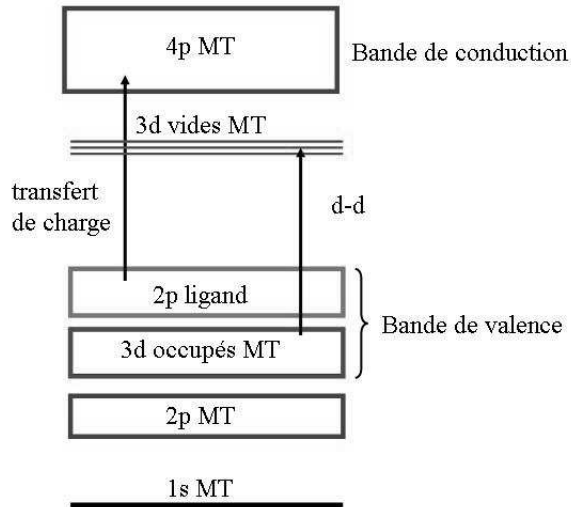


FIG. 4.1 – **Excitations mesurables en RIXS.**

MT : métal de transition. Les excitations de transfert de charge ont lieu entre la bande  $2p$  du ligand (ici l'O) et la bande  $4p$  du l'ion de métal de transition (MT). Les excitations  $d-d$  ou de champ cristallin proviennent d'électrons promus des états de l'ion métallique  $3d$  occupés vers les états  $3d$  vides.

tuée d'états de la bande  $2p$  du ligand. Les états  $3d$  occupés de l'ion métallique de transition peuvent intervenir par l'intermédiaire des hybridations. Les bandes plus profondes de l'ion métallique ( $1s$  ou  $2p$ ) gardent leur caractère atomique et ne s'hybrident pas. La bande de conduction est majoritairement constituée des états  $4p$  de l'ion. Au seuil K d'un métal de transition deux types d'excitations sont visibles avec la spectroscopie RIXS : les excitations de transfert de charge entre la bande  $2p$  du ligand et  $4p$  de l'ion métallique et celles de champ cristallin (aussi appelées  $d-d$  dans la suite) entre les états  $3d$  occupés et  $3d$  vides de l'ion métallique. Les excitations de champ cristallin sont donc attendues à une perte d'énergie inférieure à celles de transfert de charge. Leur localisation fait que ces structures ne dispersent pas contrairement aux excitations de transfert de charge.

L'étude des excitations de champ cristallin dans CoO, NiO et CuO a été effectuée au seuil K des ions de métaux de transition. Dans ces conditions, les excitations étudiées sont quadripolaires. Il existe deux chemins d'excitation. Le premier est purement quadripolaire, le photon incident excite un électron de la couche  $1s$  vers la couche  $3d$  vide. La désexcitation se fait par le même chemin ( $3d \rightarrow 1s$ ) et l'accès aux excitations de champ cristallin est direct. Le deuxième est dipolaire, le photon incident excite l'électron cible de la couche  $1s$  vers les états  $4p$  de l'ion métallique dans la bande de conduction. Les excitations  $d-d$  sont encore visibles au travers de l'hybridation existante entre les états  $3d$  vides et les états  $4p$  en bas de bande de conduction. Dans ce cas, l'excitation initiale et la désexcitation sont dipolaires.

Les mesures ont été complétées par des calculs multiplets afin de s'assurer de la

nature des structures observées. Dans des mesures RIXS au seuil K, une désexcitation inélastique du système laisse le trou de l'état final dans la couche de valence. Il perturbe donc peu l'état final. Les calculs monoélectroniques sont généralement adaptés pour des simulations au seuil K car il existe peu d'effets de corrélation dans les bandes de valence. Les corrélations électroniques sont importantes dans des bandes localisées comme le sont les bandes  $3d$  des métaux de transition et doivent être traitées par des calculs multiélectroniques. Je me suis donc tournée vers eux pour simuler les excitations de champ cristallin dans nos spectres RIXS.

Dans les calculs multiplets, les fonctions d'onde utilisées pour décrire le système électronique étudié sont multiélectroniques. Aucune approximation n'est faite en ce qui concerne les interactions entre électrons. Mais, les calculs ne considèrent qu'un seul atome ou ion à la fois. Ils sont dans l'impossibilité de rendre compte des hybridations et de la délocalisation des bandes de conduction. Les processus reproduits ne peuvent qu'être intra-atomiques.

Les calculs multiplets réalisés dans ce travail ne prétendent pas reproduire les spectres RIXS dans leur ensemble, ils sont donnés à titre exploratoire. Ils ne sont en particulier pas adaptés à la simulation des structures de transfert de charge dont les états délocalisés ont majoritairement une symétrie  $p$ . Mais, il est possible d'en tenir compte dans un calcul complet. Je n'ai considéré pour ces calculs que la configuration électronique nominale des ions de métaux de transition. Par exemple, l'état fondamental de  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{CoO}$  à température ambiante est décrit par une combinaison linéaire de sa configuration électronique nominale  $3d^7$  et de sa configuration de transfert de charge  $3d^8\bar{L}$ . Pour les calculs, j'ai considéré que l'état fondamental de  $\text{Co}^{2+}$  était purement  $3d^7$ . En transposant sur  $\text{Ni}^{2+}$ , j'ai considéré que son état fondamental était  $3d^8$  au lieu de la combinaison linéaire entre  $3d^8$  et  $3d^9\bar{L}$  usuellement utilisée pour le décrire. Il faudra tenir compte de cette approximation dans la discussion des résultats des simulations. L'incorporation de la configuration de transfert de charge dans les calculs serait l'étape suivante dans la modélisation des spectres.

## 4.2 Démarche expérimentale

Nous avons suivi une démarche identique dans l'étude de ces trois oxydes. En premier lieu, une mesure XANES en rendement de fluorescence totale permet de décider des énergies d'incidence (voir chapitre 2). La modélisation de nos spectres expérimentaux est difficile à cause des hybridations importantes entre ions O et ions métalliques, ainsi que des effets de corrélations et de répulsions électroniques. Etant donné la complexité de la tâche, nous ne disposons actuellement d'aucune simulation. L'interprétation des spectres XANES sera donc phénoménologique. L'attribution des pics et structures à des transitions précises est, dans le cas général, impossible. La nature des structures observées sur les spectres est cependant

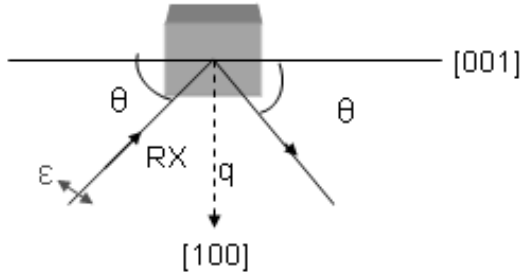


FIG. 4.2 – **Orientation de la polarisation.** Mesures avec le moment de transfert parallèle à  $[100]$ , la polarisation  $\epsilon$  est  $\perp$  au faisceau incident qui fait un angle  $\theta$  avec l'échantillon.  $\epsilon$  fait donc un angle  $\pi/2 - \theta$  avec l'axe  $[001]$  ou  $\theta$  avec l'axe  $[100]$ . L'angle  $\theta$  évolue au cours des mesures.

connue. Nous nous sommes conformés à la littérature à ce sujet [51, 10].

Ensuite, viennent les mesures RIXS proprement dites. Comme je l'ai déjà souligné au chapitre 2, il existe deux types de mesures complémentaires pour cette spectroscopie. Premièrement, les études en énergie dans lesquelles le moment de transfert  $\mathbf{q}$  est maintenu constant et l'énergie des photons incidents modifiée de spectre en spectre. Elles permettent de balayer les états intermédiaires du processus RIXS, de comprendre à quel type d'excitation correspondent les différentes résonances du spectre XANES et de choisir les excitations basse énergie à étudier. Deuxièmement, les études en dispersion, où l'énergie des photons incidents est maintenue constante et le moment de transfert varie dans une BZ donnée, permettent de suivre l'évolution et la dispersion d'une excitation donnée à travers la BZ.

La technique de mesure  $\theta$ - $2\theta$  employée permet d'orienter précisément le moment de transfert  $\mathbf{q}$  selon un axe cristallographique déterminé. Dans un système d'axes orthogonaux comme ceux de la quasi totalité des structures étudiées durant ma thèse (ce n'est pas vrai pour CuO mais les différences à l'orthogonalité sont faibles), la disposition horizontale du spectromètre de BL12XU à Spring-8 couplé au fait que la polarisation  $\epsilon$  se trouve dans le plan horizontal ne permet pas d'orienter cette dernière parallèlement à un autre axe de la structure. La figure 4.2 l'illustre : le moment de transfert  $\mathbf{q}$  est orienté selon l'axe  $[100]$ , la polarisation  $\epsilon$  est perpendiculaire au faisceau incident qui fait lui-même un angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon contenant l'axe  $c$ . La polarisation fait donc un angle  $\pi/2 - \theta$  avec l'axe  $[001]$  perpendiculaire à la direction d'orientation du moment de transfert  $\mathbf{q}$  ou  $\theta$  avec l'axe  $[100]$  selon lequel est orienté  $\mathbf{q}$ . Etant donné que l'angle  $\theta$  évolue en fonction du point de mesure dans la BZ, l'angle que fait la polarisation avec les axes cristallographiques change également. Dans les cas extrêmes de grandes variations d'angle, certaines structures sensibles à l'orientation de la polarisation peuvent varier en intensité de par leur asymétrie intrinsèque par effet purement

géométrique. Cet effet est essentiellement dû au fait que la polarisation doit être dans le plan pour les transitions vers des orbitales dans le plan et parallèle à  $c$  pour les transitions vers des orbitales selon  $c$ .

CoO et NiO cristallisent en réseau cubique donc, les axes  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  sont équivalents. Je considère dans la suite, par simplicité, que le moment de transfert  $\mathbf{q}$  est orienté selon  $[100]$ . Je précise dans tous les cas l'axe à partir duquel l'écart angulaire à l'orientation est repéré. Dans CuO, dont la structure est monoclinique, l'axe  $c$  n'est plus équivalent aux axes  $[100]$  et  $[010]$  qui eux sont considérés comme équivalents.

La systématique adoptée dans ce travail prévoyait les mesures en énergie et en dispersion sur chacun des échantillons. Tout d'abord, une étude en énergie à basse résolution : le monochromateur à haute résolution (HRM) est retiré de l'alignement optique présenté figure 3.2(a). L'effet immédiat du retrait est d'augmenter d'un facteur 5 le flux incident mais la résolution, typiquement de 1,2 eV FWHM, perd un facteur  $\sim 4$  :  $\Delta E/E$  passe de  $\sim 3,4 \cdot 10^{-5}$  à  $1,3 \cdot 10^{-4}$ . Ces mesures à travers le seuil d'absorption ont pour but de repérer les énergies incidentes auxquelles des structures inélastiques sont visibles. La basse résolution permet de gagner du temps sur des mesures pour lesquelles il n'est pas nécessaire d'avoir une grande sensibilité puisque leur usage est essentiellement qualitatif.

Lorsqu'un premier choix en énergie a été effectué, le HRM est remplacé sur le trajet du faisceau incident. Si un doute subsistait dans les mesures à basse résolution, une étude en énergie est réalisée à haute résolution sur l'intervalle d'énergie d'intérêt avant d'effectuer les études en dispersion.

CoO, NiO et CuO, tous trois isolants, présentent dans les spectres RIXS des zones proches du pic élastique dépourvues d'excitations : un gap. J'ai comparé ce gap extrait expérimentalement sur les mesures à haute résolution par un ajustement des structures de transfert de charge (premières structures à travers le gap) avec un polynôme du second degré et les gaps référencés par P. A. Cox [23]. La valeur du gap a été définie par l'intersection du polynôme du second degré et de la ligne de base des spectres. Le gap optique est défini comme l'énergie séparant le dernier état occupé et le premier état vide à moment de transfert nul,  $\mathbf{q}=0$  (gap direct). La comparaison du gap entre mesures optiques et RIXS n'est pas toujours possible.

Les mesures RIXS sondent la présence ou l'absence de transition entre deux états précis, ceux représentés par les états intermédiaire et final, c'est-à-dire la densité d'états joints. Néanmoins, elles donnent accès au gap car le pic élastique représente le dernier état occupé tandis que les structures inélastiques donnent l'énergie des premiers états vides. Les mesures effectuées en centre de zone ( $\mathbf{q}=0$ ) peuvent être considérées comme une mesure de gap direct et donc comme comparables aux valeurs référencées par P. A. Cox.

La spectroscopie RIXS au seuil K des ions de transition, par la possibilité qu'elle offre d'effectuer une excitation quadripolaire ( $1s \rightarrow 3d$ ) suivie d'une désexcitation elle-aussi quadripolaire ( $3d \rightarrow 1s$ ), permet un accès privilégié aux excitations de champ cristallin sans qu'un trou de cœur ne perturbe le système. Les mesures purement quadripolaires représentent un espoir de détermination expérimentale du paramètre  $10 Dq$  de champ cristallin. Les spectroscopies du premier ordre les définissent généralement de manière indirecte par simulation des spectres expérimentaux. Dans ce type de mesures totalement quadripolaires, les états de symétrie majoritaire  $p$  hybridés avec les états  $3d$  sont aussi visibles. En particulier, les excitations de transfert de charge (hybridation des états  $3d$  de l'ion de transition avec les états  $p$  de l'ion O) sont aussi accessibles. Les mesures au seuil K du Co dans CoO et du Cu dans CuO ont été effectuées au seuil quadripolaire des éléments de transition tandis que les mesures au seuil K du Ni l'ont été au seuil dipolaire. Les excitations  $d-d$  étant situées intégralement dans le gap pour NiO, les excitations dipolaires n'empêchent absolument pas de les voir.

Parmi les excitations observées à haute résolution, certaines semblaient provenir d'excitations de champ cristallin : faible perte d'énergie (sur les ions métalliques de transition, les états  $d$  sont très proches du seuil), pas de dispersion (l'excitation se trouve à la même énergie quel que soit le point dans la BZ), présence sur les spectres mesurés sur la résonance quadripolaire de la courbe d'absorption. J'ai donc effectué des calculs multiplets afin de vérifier l'hypothèse sur la nature de ces excitations.

L'aide et les programmes de modélisation RIXS de Pieter Glatzel, ESRF, m'ont permis de simuler les excitations  $d-d$  visibles dans CoO, NiO et CuO des spectres RIXS expérimentaux. Au sein de l'institut, l'aide de Marie-Anne Arrio m'a permis d'attribuer les pics à des transitions précises et d'obtenir expérimentalement une estimation du paramètre de champ cristallin  $10 Dq$  pour CoO et NiO. Aucune information ne peut être déduite des spectres RIXS sur les deux autres paramètres de la théorie du champ cristallin  $Ds$  et  $Dt$  puisque ces deux derniers ne dépendent pas directement de l'énergie des excitations électroniques dans le modèle utilisé (j'y reviens par la suite dans ce chapitre).

Pour simuler les spectres RIXS, nous avons utilisé une suite de programmes. Les programmes permettant de calculer les éléments de matrice entre deux états (absorption ou émission) proviennent de la physique atomique, les calculs sont ioniques. Nous les devons essentiellement à R. Cowan et T. Thole [22, 117]. Récemment, une interface conviviale, RGAss, a été développée pour l'utilisation de ces programmes par R. Gusmeroli et C. Dallera [53]. Ces calculs d'absorption et d'émission, pour les deux étapes de RIXS, simulant les spectres RIXS, sont ensuite compilés dans un programme écrit par Pieter Glatzel utilisant la formule de



Kramers–Heisenberg ci-dessous [47], provenant de la section efficace RIXS [46].

$$F(\omega_1, \omega_2) \propto \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \phi_i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 - i\Gamma_n/2} \right|^2 \times \frac{\Gamma_f/2\pi}{(E_i - E_f + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)^2 + \Gamma_f^2/4} \quad (4.1)$$

$\Gamma_f$  est le temps de vie moyen du trou résultant du procédé RIXS dans l'état final. En spectroscopie RIXS, l'opérateur agissant entre l'état initial et l'état intermédiaire est le même que celui agissant entre l'état intermédiaire et l'état final.

Les mesures discutées ci-après ont été intégralement réalisées à Spring-8 en juin 2004 et avril 2005 avec les analyseurs sphériques courbés à 2m présentés au chapitre 3 : Si 533 pour le seuil K du Co dans CoO, Si 551 pour le seuil K du Ni dans NiO et, Si 553 pour le seuil K du Cu dans CuO.

### 4.3 CoO

CoO cristallise en structure NaCl. L'ion  $\text{Co}^{2+}$ , en configuration nominale  $3d^7$ , occupe le centre d'octaèdres peu distordus composés d'ions  $\text{O}^{2-}$ . Dans l'état fondamental, une des trois orbitales  $t_{2g}$  et chacune des orbitales  $e_g$  possèdent un trou. L'asymétrie de remplissage en fait très faiblement un ion Jahn–Teller. CoO est un isolant de transfert de charge. Il est dans sa phase paramagnétique à température ambiante.

#### 4.3.1 Mesures

Le spectre d'absorption mesuré au seuil K du Co dans CoO est représenté figure 4.3(a). Le pic A est généralement attribué, du moins en partie, à des transitions quadripolaires  $1s \rightarrow 3d$  de Co. Sa présence confirme la distorsion des octaèdres entourant les ions  $\text{Co}^{2+}$ . En effet, les pics quadripolaires sont visibles pour des ions dont les sites ne sont pas centrosymétriques. Les autres pics (de B à D), nettement plus intenses, sont dus à des transitions dipolaires, vers des bandes, fortement hybridées avec les états  $4p$  du Co, dont la symétrie dominante est  $p$ .

L'état fondamental de CoO est décrit par une combinaison linéaire des configurations nominale  $3d^7$  et de transfert de charge  $3d^8\bar{L}$ , où  $\bar{L}$  représente un trou sur les ligands, ici la couche  $2p$  des ions  $\text{O}^{2-}$ . Ces deux configurations sont probablement, en partie, à l'origine des nombreuses structures observées sur le spectre XANES de CoO. La présence des deux états à des énergies différentes a pour effet de dédoubler les pics.

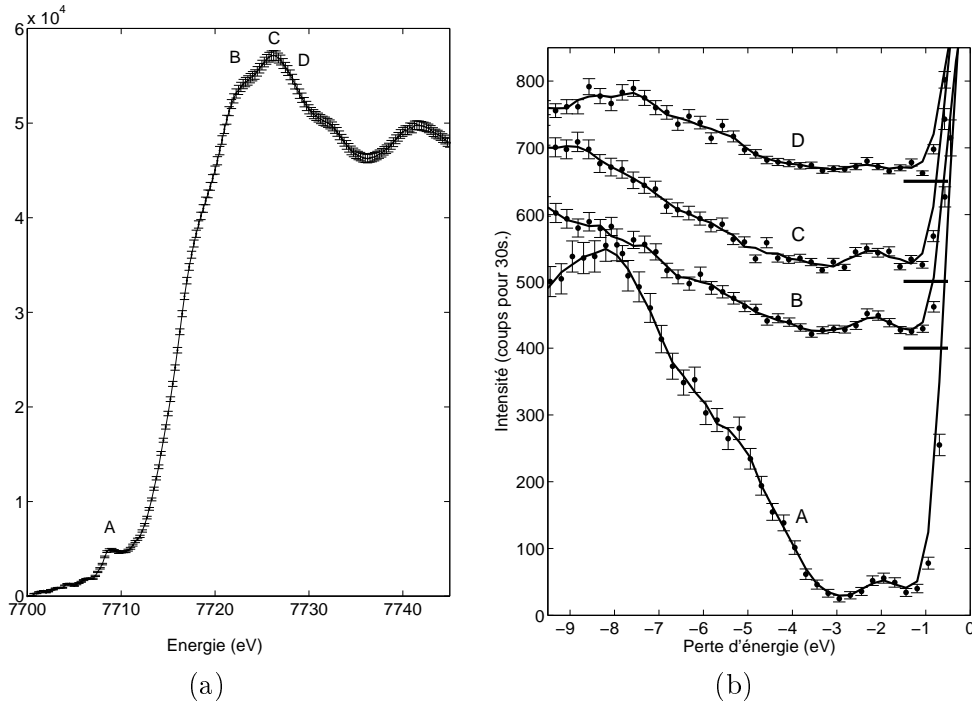


FIG. 4.3 – (a) : **XANES sur CoO**. A : transitions principalement quadripolaires ( $1s \rightarrow 3d$ ) ; B–D : transitions principalement dipolaires ( $1s \rightarrow 4p$ ). (b) : **Etude en énergie basse résolution sur CoO**,  $\Delta E \sim 1,2$  eV,  $\mathbf{q} \parallel [100]$ ,  $\epsilon$  fait un angle de  $48,8^\circ$  avec  $[001]$ ,  $\mathbf{q}=[3,5 \ 0 \ 0]$  : bord de zone. Les lettres sur les spectres correspondent aux énergies incidentes repérées par les mêmes lettres sur le spectre XANES. Sur le spectre A, la bande conduction (hybridation  $p$  et  $3d$ ) est visible dès 3 eV de perte d'énergie. Une structure localisée non dispersive est centrée à 2 eV de perte d'énergie. Les spectres ont été décalés verticalement par souci de clarté, leur zéro respectif est matérialisé par les lignes horizontales.

Nous avons débuté sur CoO par des mesures en énergie à basse résolution ( $\Delta E=1,2$  eV), présentées figure 4.3(b). Le moment de transfert  $\mathbf{q}=[3,5 \ 0 \ 0]$  est orienté selon  $[100]$ , la direction des liaisons Co–O, voir figure 1.3. La polarisation fait un angle de  $48,8^\circ$  avec l'axe  $[001]$ . Les énergies incidentes employées correspondent de bas en haut aux résonances notées A (7709 eV), B (7724,5 eV), C (7726,5 eV) et D (7729,5 eV) sur la courbe d'absorption.

A partir de 3 eV de perte d'énergie, une structure intense et large s'élève jusqu'à au moins 10 eV. Elle correspond à des transitions dans la bande de conduction qui est visible par l'intermédiaire de l'hybridation des états  $p$  et des états  $3d$ .

Un pic centré à 2 eV de perte d'énergie est présent quelle que soit l'énergie incidente. Cette structure localisée à basse énergie a été interprétée comme une

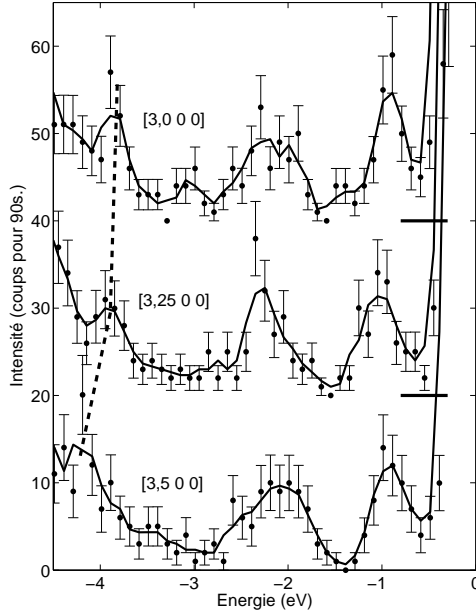


FIG. 4.4 – **Dispersion RIXS haute résolution sur CoO**, l'énergie incidente est de 7709 eV,  $\mathbf{q}$  est orienté selon  $[100]$  et  $\epsilon$  selon  $[001]$  avec un angle variant de  $55^\circ$  en centre de zone à  $48,8^\circ$  en bord de zone. Les trois points de mesure sont de bas en haut bord de BZ  $\mathbf{q}=[3,5\ 0\ 0]$ , milieu de BZ,  $\mathbf{q}=[3,25\ 0\ 0]$  et centre de BZ,  $\mathbf{q}=[3\ 0\ 0]$ . Les spectres ont été décalés verticalement par souci de clarté, leur zéro respectif est matérialisé par les lignes horizontales.

excitation de champ cristallin. Sa position en perte d'énergie est évidemment approximative car limitée par la statistique et la résolution. De plus, le départ de la structure n'est pas net. La valeur expérimentale du gap de CoO, déduite des mesures de la figure 4.3(b) effectuées en bord de zone ( $\mathbf{q}=[3,5\ 0\ 0]$ ), est de  $\sim 3$  eV. Cette estimation est à vérifier sur des mesures réalisées en centre de zone et à plus haute résolution. A titre de comparaison, P. A. Cox [23] en donne une estimation un peu plus faible : 2,6 eV.

Néanmoins, la comparaison avec les autres monoxydes et, dans le chapitre suivant les cuprates et nickelates, montre que cette estimation de la largeur du gap est une bonne indication. Par conséquent, les structures mesurées à perte d'énergie plus élevée correspondent bien à des excitations de transfert de charge. Nous avons décidé de continuer par des mesures RIXS en dispersion et à haute résolution sur le pic quadripolaire, le seul sûrement attribué qui, de plus, permet de sonder les excitations de champ cristallin. Ces mesures permettront donc de vérifier la pertinence de l'attribution de la structure centrée à 2 eV.

Les mesures à haute résolution ( $\Delta E=300$  meV) ont été exclusivement réalisées dans la région du gap, i.e. jusqu'à une perte d'énergie de 4 eV à une énergie incidente de 7709 eV (pic A de la figure 4.3(a)). Elles sont présentées figure 4.4. Les électrons sont excités de la couche  $1s$  vers les états  $3d$  vides du Co. Nous avons mesuré trois points de la BZ. Le moment de transfert  $\mathbf{q}$  est orienté selon  $[100]$ , l'angle de la polarisation  $\epsilon$  avec l'axe  $[001]$  varie de  $\sim 55^\circ$  en centre de zone ( $\mathbf{q}=[3\ 0\ 0]$ ) à  $48,8^\circ$  en bord de zone ( $\mathbf{q}=[3,5\ 0\ 0]$ ).

La structure inélastique à 2 eV observée à basse résolution est définie plus précisément et différentes excitations se révèlent. Une première excitation à  $\sim 0,9$  eV ne disperse pas et garde son intensité quel que soit le point de mesure dans la BZ. Une deuxième structure, centrée vers 2,2 eV, du fait de sa largeur, semble être constituée de deux excitations. L'intensité de l'excitation de plus basse énergie de ce doublet semble diminuer sur le spectre en milieu de zone ( $q=[3,25\ 0\ 0]$ , fluctuations statistiques?). Néanmoins, cette double excitation ne disperse pas et reste, elle aussi, présente en tout point de la BZ.

Le pic large s'élevant dès 3 eV marque le début de la bande de conduction et, de ce fait, est lié au transfert de charge (CoO est un isolant de transfert de charge). Les intersections des lignes de base (traits horizontaux de la figure 4.4) et des polynômes du second degré ajustés entre 4,5 et 3 eV de perte d'énergie sur les structures de transfert de charge donnent une valeur moyenne du gap de 2,8 eV. L'estimation effectuée sur les mesures basse résolution était donc raisonnable. La structure inélastique centrée à  $\sim 2$  eV est comprise dans le gap en accord avec des mesures EELS où des structures semblables ont été observées dans le gap [38, 48].

La bande de transfert de charge s'élevant à partir de 3 eV de perte d'énergie met en jeu des états majoritairement  $p$  hybridés avec les états  $3d$  dans laquelle les états liés potentiels pouvaient être visibles. La dispersion doit permettre de suivre leur évolution dans la BZ. Une excitation centrée vers 3,8 eV de perte d'énergie sur le spectre de centre de zone est visible. Elle l'est aussi, avec une intensité moindre, sur le spectre de milieu de zone. Le pic semble s'être un peu déplacé, il est centré sur 3,9 eV. Le spectre de bord de zone, quant à lui, présente un pic centré à 4,2 eV. Nous n'avons actuellement pas les éléments théoriques autorisant une interprétation de cette structure. Elle illustre pourtant la spécificité de la spectroscopie RIXS. La résonance augmentant la section efficace permet de donner accès à des excitations de faible intensité. Le choix de l'état intermédiaire permet de décider des chemins principaux de désexcitation et donc des transitions visibles. La possibilité d'induire exclusivement des transitions quadripolaires donne accès aux excitations de champ cristallin et aux structures de transfert de charge. La sélectivité orbitale autorise l'identification du gap et la détermination de sa largeur. Enfin la possibilité d'effectuer des dispersions renseigne sur l'évolution en intensité et en énergie des excitations. Une image complète ainsi que des scénarios dynamiques peuvent être construits sur les informations déduites des mesures RIXS.

Dans ce chapitre je me concentre essentiellement sur les excitations de champ cristallin. Nous nous sommes principalement occupés de cet aspect pour les monoxydes tandis qu'au chapitre suivant, nous nous sommes intéressés aux structures de transfert de charge dans les cuprates et les nickelates.

### 4.3.2 Discussion

Le comportement à travers la BZ (pas de dispersion, pas de variation d'intensité, structures étroites) des structures centrées à 0,95, 2,0 et 2,3 eV de perte d'énergie sur la figure 4.4, nous fait émettre l'hypothèse d'excitations de champ cristallin en accord avec les mesures EELS [48, 38, 75] ou RIXS effectuées au seuil  $2p$  du Co [86]. En effet, les excitations les plus basses en énergie des oxydes de métaux de transition étudiés ici, impliquent les états  $3d$  vides qui sont les premiers états inoccupés. Les calculs multiplets relativement simples peuvent être effectués pour calculer l'énergie de ces excitations  $d-d$ . Nous avons considéré des ions  $\text{Co}^{2+}$  en géométrie octaédrique et en champ cristallin faible, donc en configuration électronique HS. La seule configuration électronique prise en compte est  $3d^7$ , elle est de multiplicité de spin 4. En conséquence des règles de sélection, seules sont autorisées les transitions entre états de multiplicité de spin égale à 4.

Le paramètre de champ cristallin  $10 Dq$  peut être extrait expérimentalement et injecté dans des calculs multiplets. Il n'est malheureusement pas possible d'obtenir des informations sur la distorsion de Jahn–Teller induite par l'asymétrie de remplissage de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans la structure, l'énergie des états électroniques ne dépendant ni de  $Ds$  ni de  $Dt$  dans le modèle retenu pour le calcul de la stabilisation en énergie des états. Toutefois, une légère distorsion de l'octaèdre autour de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  a été introduite dans les calculs,  $Ds=0,02$  eV et  $Dt=0,01$  eV [61, 24], afin de rendre compte du léger effet Jahn–Teller. Le couplage spin–orbite a aussi été négligé.

Nous avons attribué les excitations visibles sur les spectres de la figure 4.4 d'après le diagramme de Tanabe–Sugano d'un ion  $d^7$  en symétrie octaédrique, figure 4.5(a). La ligne verticale situé vers  $10 Dq/B \sim 22$  délimite les domaines HS et BS. À gauche, le paramètre  $10 Dq$  est faible devant le paramètre  $B$  qui dépend des intégrales de répulsion coulombienne, le composé est en configuration HS. À droite,  $10 Dq$  devient grand devant  $B$  et le composé est en configuration BS. Les différents états électroniques se déplacent en énergie selon la valeur du paramètre  $10 Dq/B$ . D'après les calculs effectués avec  $10 Dq=1,11$  eV, nous obtenons un paramètre  $B$  de 0,124 en accord avec [97, 89].  $B$  est un paramètre de Racah dont l'expression dépend d'intégrales radiales  $F$  des éléments de matrice de répulsion coulombienne [98] calculés par le programme de modélisation de Cowan :

$$B = \frac{1}{49}F^{(2)} - \frac{5}{441}F^{(4)} \quad (4.2)$$

Les éléments de matrice de répulsion coulombienne s'expriment sous la forme de sommes infinies d'intégrales tabulées. Les fonctions d'onde multiélectroniques des états initial et final,  $|\varphi\rangle$  et  $|\varphi'\rangle$  respectivement, décrivent le même système avec des différences dans certains paramètres électroniques. L'élément de matrice entre

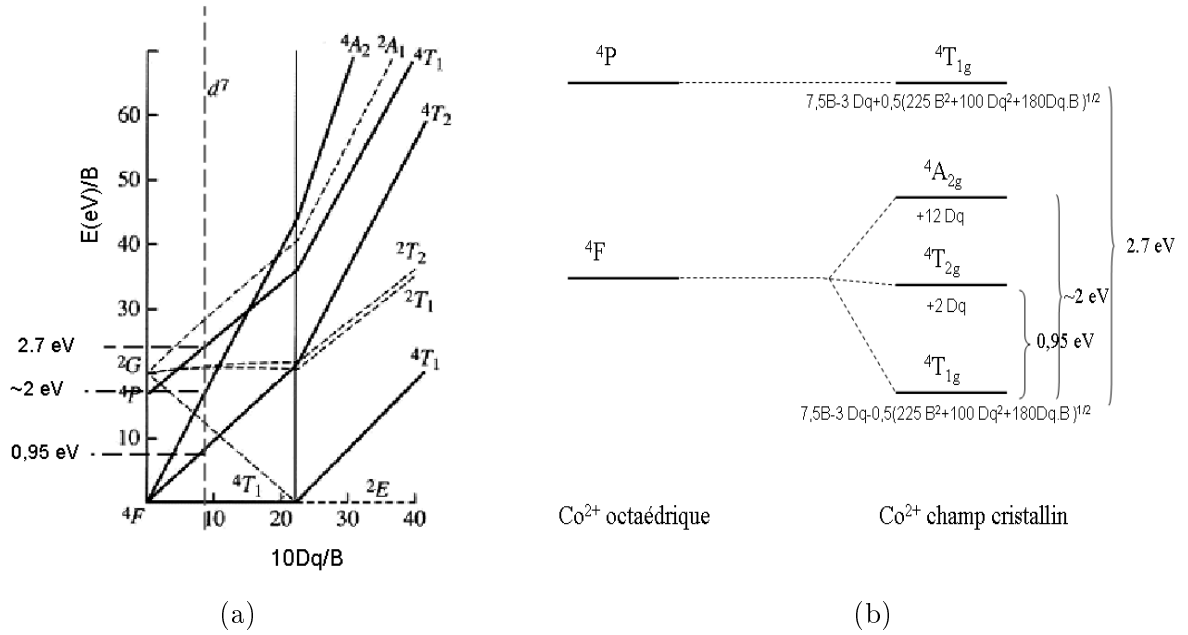


FIG. 4.5 – (a) : Diagramme de Tanabe–Sugano d’un ion  $d^7$  en symétrie octaédrique. Dans notre cas,  $10 Dq=1,11$  eV et  $B=0,124$ . Le paramètre  $10 Dq/B$  est de 8,95 (ligne tiretée verticale). Les lignes tiretées traversant le diagramme sont des états de multiplicité 2 donc différente de celle de l’état fondamental qui est de 4. Tous les états sont de symétrie  $g$ , l’indice a été omis par soucis de clarté. La ligne tiretée verticale positionne nos mesures en  $10 Dq/B$ . (b) : Schéma des états électroniques de  $Co^{2+}$  dans la configuration calculée. Seuls les états de multiplicité de spin  $2S+1=4$  sont considérés. La stabilisation en énergie des niveaux est donnée, d’après [84].

ces deux états s’exprime comme :

$$\langle \varphi' | \frac{e^2}{r_{mn}} | \varphi \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{m,n} f_s(l_m l_n) F^s(l_m l_n) + \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} g_s(l_m l_n) G^s(l_m l_n) \quad (4.3)$$

La somme de l’équation 4.3 se fait par couche électronique, indicée par les couples (i,j).  $f_s$ ,  $F^s$ ,  $g_s$  et  $G^s$  sont les paramètres de Slater–Condon.  $F^s$  et  $G^s$  sont des intégrales radiales tandis que  $f_s$  et  $g_s$  sont des intégrales angulaires. Les termes  $f_s F^s$  sont des intégrales directes de répulsion coulombienne entre deux électrons d’une même couche ou de deux couches différentes. Les termes  $g_s G^s$  sont appelés intégrales d’échange, il s’agit de l’énergie mise en jeu lorsque deux électrons de couches différentes ( $m \neq n$ ) échangent leur place respective.

Les sommes infinies des éléments de matrice 4.3 se réduisent généralement à quelques termes puisque les intégrales angulaires sont souvent nulles. Sans rentrer

dans les détails que l'on trouvera en particulier dans l'ouvrage de Cowan [22], je rappelle ici les conditions de non nullité des intégrales angulaires :

- entre électrons d'une même couche  $m$ , les intégrales angulaires  $f_s(l_m l_m)$  sont nulles si l'orbitale est pleine, vide ou ne possède qu'un électron ou trou car l'opérateur d'interaction électronique agit sur deux électrons à la fois. Par ailleurs, les intégrales angulaires sont proportionnelles aux coefficients  $3j$  qui sont non nuls si  $s$  est pair et vérifie  $0 \leq s \leq 2l_m$ .
- entre électrons de deux couches différentes, les critères de non nullité deviennent :  $s$  pair et vérifiant  $0 \leq s \leq \min(2l_m, 2l_n)$ .

Les intégrales  $F^s$  et  $G^s$  sont susceptibles de servir de variables d'ajustement dans les calculs afin de reproduire un recouvrement orbitalaire ou une interaction plus ou moins intense. En effet, les fonctions d'onde radiales sont calculées pour l'ion libre. Dans le solide, elles sont modifiées par les liaisons chimiques (avec l'oxygène dans le cas de oxydes) et les interactions avec les autres ions métalliques. C'est pourquoi il existe une certaine délocalisation des électrons  $3d$  et donc une réduction des interactions électrons–électrons. Pour les calculs présentés ici, les intégrales de recouvrement ont été réduite à 80% de leur valeur calculées par le programme pour l'ion libre comme c'est l'usage pour les oxydes.

La position en abscisse pour notre évaluation de B, est repérée par la ligne tiretée verticale. Sur le panneau (b) de la figure 4.5, un schéma des états électroniques de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  tels que prédits par le diagramme de Tanabe–Sugano est donné avec leur stabilisation en énergie en fonction des paramètres de champ cristallin d'après [84], p. 126. Dans ce modèle simple, en symétrie octaédrique et sans couplage spin–orbite, ces positions en énergie prévoient les transitions  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  à 0,95 eV,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  à 2,05 eV et  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  à 2,7 eV. Toutes ces excitations ne sont pas forcément visibles à l'énergie incidente de travail.

Le pic élastique correspond à une désexcitation vers l'état fondamental  ${}^4T_{1g}$ . La première excitation centrée vers 0,95 eV a été attribuée au premier état excité,  ${}^4T_{2g}$  en accord avec des travaux précédents [48, 86]. La structure présente entre 2 et 2,5 eV de perte d'énergie est sujet à controverse [48, 38]. Des modélisations précédentes trouvent deux structures une centrée à  $\sim 2$  eV et l'autre à 2,3 eV. Leur attribution varie selon les auteurs. La structure à 2 eV est soit attribuée à une transition de spin  ${}^4T_{1g}$  vers  ${}^2T_{1g}$  ou  ${}^2T_{2g}$  [48, 86] dont l'intensité est très faible car la variation de spin  $\Delta S$  est différente de 0, ou à une transition  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  [38] dont l'intensité sera plus élevée ( $\Delta S=0$ ). Dans la première interprétation, la transition  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  est le deuxième pic de la structure et se situe à 2,3 eV d'après les auteurs.

Sur cette base, j'ai considéré que le deuxième état excité,  ${}^4A_{2g}$ , se situait à une

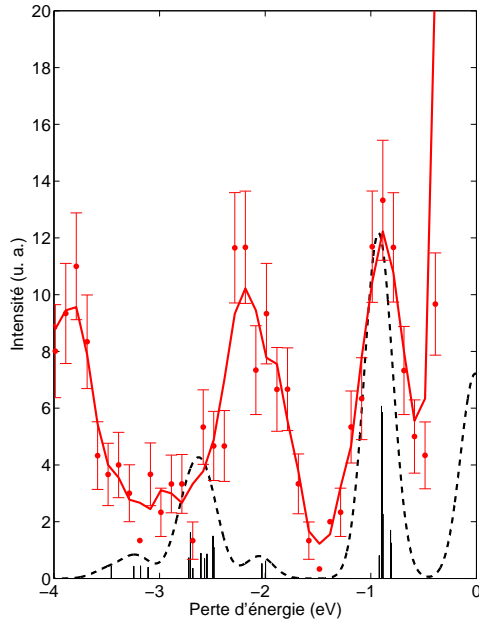


FIG. 4.6 – **Calculs multiplets sur CoO**, modélisation des excitations d-d au seuil quadripolaire du Co en calculs multiplets :  $10 Dq=1,11$  eV,  $Ds=0,02$  eV et  $Dt=0,01$  eV (traits verticaux). Convolution avec une gaussienne de FWHM de  $\sim 300$  meV pour la résolution expérimentale (courbe tiretée). Les points sont les mesures sommées sur l'ensemble de la BZ, la ligne pleine est la moyenne sur trois points des mesures.

perte d'énergie moyenne ( $\sim 2,2$  eV) sur la structure unique visible sur les mesures haute résolution bien qu'elle soit probablement composée de deux pics. Les données et l'attribution des structures de la figure 4.4(a) ont permis de déduire un paramètre  $10 Dq$  de 1,11 eV en accord avec la littérature [97].

La simulation au seuil quadripolaire du Co (transition électronique  $1s \rightarrow 3d$ ) est présentée figure 4.6. Le calcul mutiplets, intrinsèquement de résolution infinie, est représenté par les traits verticaux. Il a été convolué avec une gaussienne de 300 meV FWHM, le résultat est donnée par la ligne pointillée. Le spectre expérimental donné pour comparaison est la somme des trois mesures de la figure 4.4 à travers la BZ. La ligne pleine est une moyenne sur trois points (le point de mesure, le précédant et le suivant) et les points représentent les données.

L'excitation visible à 0,95 eV sur le spectre expérimental est bien reproduite par ce calcul monoconfigurationnel. Il semble que l'attribution de cette structure à la transition  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  soit justifiée, elle est, de plus, en accord avec des études précédentes [86, 97, 48, 38]. Sur la structure large comprise entre 2 et 2,3 eV de perte d'énergie, le calcul donne effectivement naissance à deux pics. La transition centrée à 2 eV possède une intensité très faible dans ce calcul. Elle est attribuée, dans l'interprétation de [48, 86], à une transition de retournement de spin, ce qui fait passer la multiplicité de spin de 4 à 2. Le désaccord entre le calculs et les spectres mesurés provient peut-être du fait que la configuration de transfert de charge n'est pas prise en compte (voir ci-après).



L'état  $^4A_{2g}$  apparaît entre les états de multiplicité de spin  $2^2E_g$  et le doublet en énergie  $^2T_{1g}$  et  $^2T_{2g}$  sur le diagramme de Tanabe–Sugano de la figure 4.5(a). Dans les calculs effectués, ils sont absents donc n'ont pas à être pris en compte dans l'interprétation et l'attribution des structures. M. Magnuson [86] attribue la structure à 2 eV de perte d'énergie aux états  $^2T_{1g}$  et  $^2T_{2g}$  d'une part et à  $^4T_{1g}$  à 2,3 eV tandis qu'il positionne l'état  $^4A_{2g}$  à 3,2 eV de perte d'énergie.

Selon mes calculs, l'état  $^4A_{2g}$  est à une énergie inférieure à celle de l'état excité  $^4T_{1g}$ . Une des deux transitions impliquées dans la structure centrée à 2,3 eV sur la figure 4.4 est celle de l'état fondamental  $^4T_{1g}$  vers l'état  $^4A_{2g}$ .  $^2E_g$  ne peut pas intervenir car son intensité est nulle selon les règles de sélection dipolaire et quadrupolaire. La troisième structure, plus intense que la deuxième, centrée vers 2,7 eV est la transition entre les deux états  $^4T_{1g}$ , précisément attendue à cette énergie.

La limite du calcul réalisé apparaît sans doute ici. L'état fondamental de CoO ne peut pas être complètement décrit avec une seule configuration, il faut introduire la configuration de transfert de charge  $3d^8\bar{L}$ . Cette dernière autorisera les états de multiplicité de spin 3 car l'ajout d'un électron sur les couches 3d de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  se fait obligatoirement sur une orbitale déjà occupée par un électron et donne un spin  $S=1$  à l'ion Co. Le modèle qui a permis d'évaluer les énergies et d'attribuer les structures à une transition particulière ne tient compte ni du couplage spin-orbite ni de la distorsion des octaèdres (symétrie octaédrique). Les calculs, eux, ont été effectués en symétrie  $C_{4h}$  et en considérant le couplage-spin orbite. Il peut en résulter un léger décalage en énergie. Par ailleurs, ayant considéré une valeur moyenne de 2,2 eV pour la double structure centrale dans le gap, le paramètre  $10 Dq$  a probablement été légèrement surestimé. Comme ces calculs étaient surtout qualitatifs, l'affinement des paramètres reste à faire, en particulier sur les paramètres de distorsion  $Ds$  et  $Dt$ .

Les calculs multiplets doivent être poursuivis et développés sur les excitations basse énergie des spectres RIXS haute résolution. Les structures du gap correspondent à des excitations de champ cristallin. D'autres calculs multiplets doivent le confirmer en utilisant une configuration électronique de l'état fondamental plus adaptée (combinaison linéaire de la configuration nominale,  $3d^7$  utilisée ici, et de celle de transfert de charge  $3d^8\bar{L}$ ).

L'interprétation des excitations de la bande de conduction est plus complexe. Le pic observé autour de 4 eV de perte d'énergie dans les mesures haute résolution semble disperser, d'autres mesures devraient le confirmer. Aucune excitation de champ cristallin n'est attendue à cette perte d'énergie.

## 4.4 NiO

NiO cristallise, comme CoO, en structure NaCl. Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  occupent tous les sites octaédriques du réseau d'ions  $\text{O}^{2-}$ . Les orbitales les plus élevées en énergie,  $d_{3z^2-r^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , sont occupées chacune par un électron non apparié. Cette configuration électronique en  $3d^8$  donne un spin total  $S=1$  à tout ion  $\text{Ni}^{2+}$  de la structure. Les sites octaédriques des Ni sont peu distordus du fait du remplissage symétrique des orbitales. Ce composé a été très étudié par le passé comme prototype de l'isolant de transfert de charge.

### 4.4.1 Mesures

Le spectre XANES obtenu au seuil K de Ni dans NiO est reproduit figure 4.7(a). Le pic quadripolaire, situé vers 8333 eV, est repéré par la lettre A. Il est nettement moins visible que dans le cas du CoO car les sites des ions  $\text{Ni}^{2+}$  ont conservé leur centre de symétrie. La symétrie centrale d'un site réduit l'intensité des transitions quadripolaires en absorption des RX. Les autres structures (B–G) sont difficiles à attribuer à des transitions précises. Elles ont cependant toutes un caractère  $p$  marqué et peuvent être hybridées avec les états  $3d$  du Ni.

L'état fondamental de NiO, comme celui des autres oxydes étudiés ici, se décrit par une combinaison linéaire de deux configurations électroniques : la nominale et celle de transfert de charge, soit  $3d^8$  et  $3d^9\bar{L}$ . Ces deux configurations changent de poids (coefficients dans la combinaison linéaire, voir discussion dans le chapitre 5) en présence du trou de cœur car ce dernier est mieux écranté dans l'état de transfert de charge que chez son homologue sans transfert de charge. Les interactions entre le photoélectron et le trou de cœur sont décrites par un potentiel différent dans les deux cas [119] (j'y reviens plus longuement dans le chapitre 5). En conséquence, l'état de transfert de charge  $3d^9\bar{L}$ , d'énergie plus élevée que l'état  $3d^8$  dans l'état fondamental du système, possède une énergie plus faible lorsqu'un trou est présent dans la couche 1s. Les différentes structures proviennent de la diversité des hybridations avec les deux états électroniques présents dans l'état fondamental.

Les mesures à basse résolution ( $\Delta E=1,2$  eV FWHM), figure 4.7(b), ont été effectuées en centre de zone avec un moment de transfert orienté selon l'axe [100] de  $\mathbf{q}=[1\ 0\ 0]$ . La polarisation fait un angle de  $10,25^\circ$  avec l'axe [100]. Les spectres présentent un début de structure inélastique visible vers 3,5 eV, indiquant un gap de la même valeur en accord avec des mesures précédentes l'estimant à  $\sim 4$  eV [23, 93, 64, 106]. Comme dans le cas de CoO, les spectres à basse résolution donnent une bonne estimation du gap.

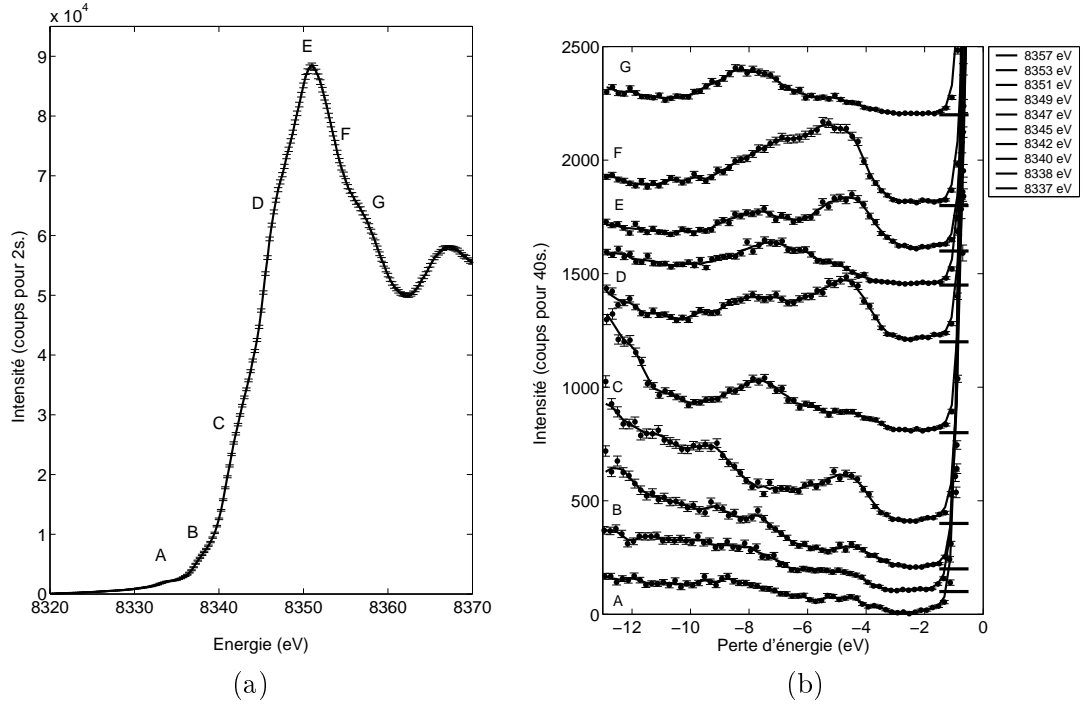


FIG. 4.7 – (a) : **XANES sur NiO** Les structures sont repérées par des lettres allant de A à G. Le pic A est majoritairement dû à des transitions quadripolaires  $1s \rightarrow 3d$  et les autres de B à G proviennent de transitions majoritairement dipolaires. (b) : **Mesures RIXS basse résolution sur NiO**  $\Delta E=1,2$  eV FWHM,  $\mathbf{q}=[1\ 0\ 0]$ . Les spectres sont présentés de bas en haut par énergie d'incidence croissante comme indiqué dans la légende. Ils ont été décalés verticalement par souci de clarté, leur zéro respectif est matérialisé par les lignes horizontales. Les spectres repérés par les lettres A–G ont été mesurés aux énergies incidentes correspondant aux mêmes lettres sur le spectre XANES.

Les courbes C, D, E et F de la figure 4.7(b) présentent des structures de basse énergie (transfert de charge) intenses tandis qu'elles sont faibles sur les autres courbes. Ces quatre états intermédiaires (de C à F sur le spectre XANES du panneau (a) de la même figure) permettent d'atteindre le même état final. De plus, la section efficace (équation 2.28 du chapitre 2) est fortement diminuée entre les résonances C et D et D et E.

Un pic large visible à une perte d'énergie supérieure à 6 eV sur les spectres de pré-seuil (8337 et 8338 eV d'énergie incidente) évolue vers des pertes d'énergie de plus en plus élevées au fur et à mesure que l'énergie incidente augmente. Cette structure est bien comprise comme un phénomène de fluorescence. Les différents types de fluorescence au seuil K des métaux de transition  $3d$  sont rappelés figure 4.8. La fluorescence dans ce cas est liée à un électron de la bande de valence qui,

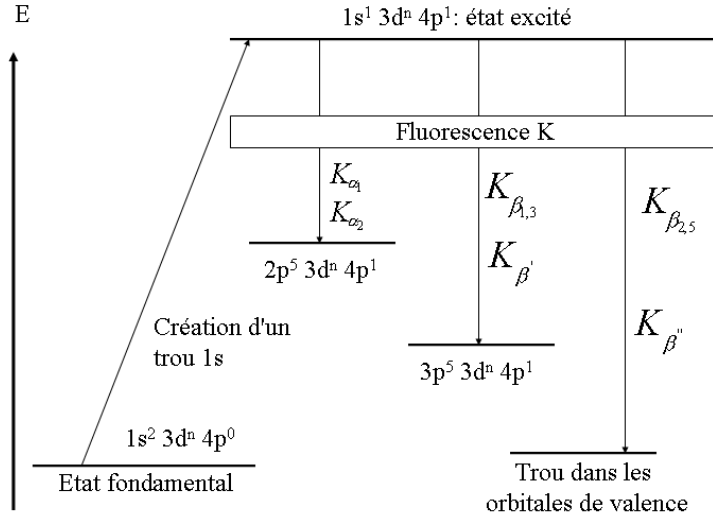


FIG. 4.8 – **Fluorescence au seuil K.** Les différentes fluorescences au seuil K des métaux de transition. La fluorescence visible dans les spectres RIXS au seuil K est celle laissant un trou dans la bande de valence soit, les fluorescences de type  $\beta_{2,5}$  et  $\beta''$

laissant un trou derrière lui, comble le trou de cœur induit par l'excitation d'un électron de la couche 1s dans la bande de conduction. Elle apparaît dès que l'énergie incidente dépasse un seuil d'absorption. Les deux bandes, de valence et 1s, impliquées dans cette désexcitation ont une énergie bien déterminée. En conséquence, la fluorescence se fait à énergie fixe. Avec des mesures RIXS au seuil K, nous percevons les fluorescences de type  $\beta_{2,5}$  et  $\beta''$ , cf. figure 4.8. Lorsque l'énergie incidente augmente, la perte d'énergie de la structure de fluorescence s'accroît car la différence entre l'énergie incidente, toujours plus grande, et l'énergie de fluorescence, qui reste constante, augmente.

Cette structure de fluorescence se superpose aux structures de bande de conduction. Deux structures inélastiques sont visibles sur l'ensemble des spectres, l'une est centrée vers 5 eV et l'autre autour de 8 eV de perte d'énergie. La nature exacte de la structure centrée vers 8 eV de perte d'énergie n'est pas claire à l'heure actuelle. Elle est composée d'états de symétrie majoritaire  $p$ . La structure entre 3,5 et 6 eV, est attribuée au transfert de charge. La même structure visible à différentes énergies incidentes indique que différents états intermédiaires (chaque résonance en représente un) permettent de sonder le même état final. Nous avons décidé de poursuivre à haute résolution sur la résonance E présentant à la fois de petites excitations dans le gap et une structure de transfert de charge bien définie.

La dispersion à haute résolution ( $\Delta E \sim 300$  meV) de la figure 4.9 a été effectuée à une énergie incidente de 8351 eV, pic E sur la courbe 4.7, le moment de transfert reste orientée selon [100] et l'angle de la polarisation  $\epsilon$  avec l'axe [100] varie entre  $10,25^\circ$  en centre de zone ( $\Gamma$ ) et  $15,5^\circ$  en bord de zone ( $X$ ). Le moment de transfert

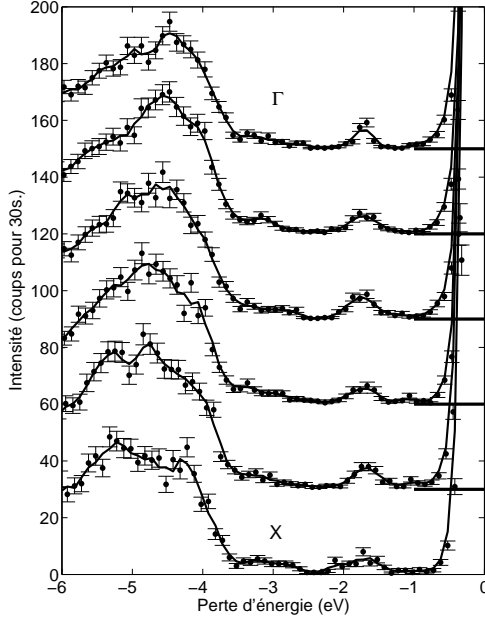


FIG. 4.9 – **Dispersion sur NiO en haute résolution  $\Delta E \sim 300$  meV,  $\epsilon$  et  $q \parallel$  à  $[100]$ .** De haut en bas les spectres ont un moment de transfert croissant de  $\mathbf{q}=[1\ 0\ 0]$  à  $[1,5\ 0\ 0]$  tout les  $[0,1\ 0\ 0]$ . Les spectres ont été décalés verticalement par souci de clarté, leur zéro respectif est matérialisé par les lignes horizontales.

des points de mesures s'échelonne de  $\mathbf{q}=[1,0\ 0\ 0]$  en centre de zone (spectre  $\Gamma$ ) à  $\mathbf{q}=[1,5\ 0\ 0]$  en bord de zone (spectre X) avec un pas de  $[0,1\ 0\ 0]$ . Les évaluations du gap sur les spectres de la figure 4.9 ont été effectuées à l'intersection des lignes de base représentées par les traits horizontaux et les polynômes du second degré modélisant les structures de transfert de charge dans un intervalle compris entre 4,5 et 3,5 eV de perte d'énergie. Ces évaluations confirment que le gap expérimental est de 3,5 eV. Aucune dispersion n'est visible sur les premières structures à travers le gap cependant certaines excitations varient en intensité.

Les excitation de transfert de charge sont à l'origine d'un continuum dans lequel il est possible de distinguer, dans certains spectres, des excitations étroites comme par exemple ici vers 4,5 eV et un peu au-dessus de 5 eV. L'épaule correspondant au transfert de charge (première excitation à travers le gap) n'évolue pas.

Plusieurs excitations de faible intensité sont, par ailleurs, visibles, regroupées en deux structures principales dans le gap. Elles ne dispersent pas et sont présentes en tout point de la BZ avec une intensité constante. Une structure intense et bien définie en énergie est centrée à  $\sim 1,7$  eV. En centre de zone, un seul pic est discernable, mais, au fur et à mesure que le moment de transfert augmente vers le bord de zone, la structure s'élargit indiquant peut-être un doublet. En bord de zone, l'élargissement de la structure semble indiquer l'existence de deux pics au minimum. Une structure très peu intense semble exister autour de  $\sim 1$  eV. Sa présence a été confirmée par des mesures selon les directions  $[110]$  et  $[111]$ , cf. figure 4.12. Une structure large et peu intense est centrée à 3 eV. Ces trois structures ont été interprétées comme des excitations de champ cristallin. Afin de le vérifier, j'ai

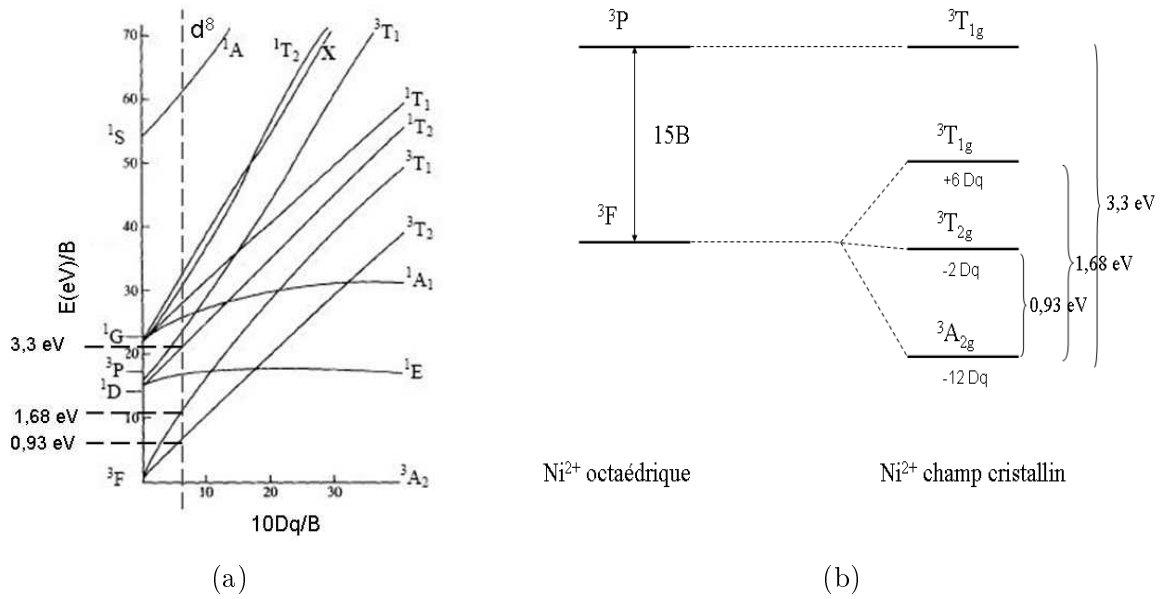


FIG. 4.10 – (a) : **Diagramme de Tanabe–Sugano pour un ion  $d^8$  en symétrie octaédrique** Tous les états sont de symétrie  $g$ , l'indice a été omis par simplicité. La ligne tiretée verticale indique la position de notre mesure. (b) : **Schéma orbitalaire de  $Ni^{2+}$**  avec la stabilisation en énergie des niveaux, d'après [84] p. 84.

effectué quelques calculs multiplets dans lesquels je n'ai considéré que la configuration nominale  $3d^8$  des ions  $Ni^{2+}$ .

#### 4.4.2 Discussion

L'attribution des structures dans le gap à des transitions précises se fait par l'intermédiaire du diagramme de Tanabe–Sugano représenté figure 4.10(a). Pour nos mesures et calculs  $10 Dq/B$  est égal à 6,28 ( $10 Dq=0,93$  eV et  $B=0,148$ ). Sous l'effet du champ cristallin, l'état fondamental, pris comme zéro en énergie,  $^3F$  de NiO en champ octaédrique se décompose en trois états :  $^3A_{2g}$ , état fondamental situé à  $-12 Dq$  en énergie,  $^3T_{2g}$ , premier état excité situé à  $-2 Dq$  et  $^3T_{1g}$ , deuxième état excité situé à  $+6 Dq$  (voir schéma des états électroniques figure 4.10(b)). La différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité donne expérimentalement le paramètre de champ cristallin  $10 Dq$ . Une structure est donc attendue dans le gap à une perte d'énergie inférieure à 1 eV.

Le deuxième état excité  $^3T_{1g}$  provenant de l'état fondamental  $^3F$  en symétrie octaédrique, est situé à une énergie supérieure de  $18 Dq$  à celle de l'état fondamental. L'excitation associée est donc attendue vers 1,7 eV de perte d'énergie. Le

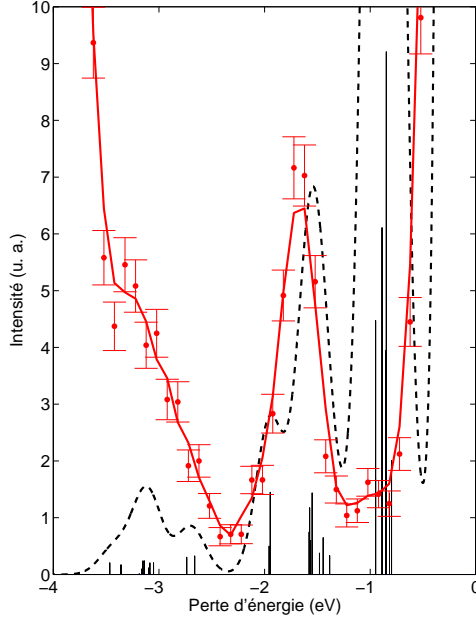


FIG. 4.11 – **Comparaison calculs multiplets et expérience** Le spectre expérimental (courbe pleine), est la somme des 6 points de mesure dans la BZ (figure 4.9). Calculs multiplets sur NiO :  $10 Dq = 0,93$  eV,  $Ds = 0,02$  eV et  $Dt = 0,01$  eV (traits verticaux). La double structure centrée à 1,68 eV est bien reproduite, ainsi que celle à 3 eV. Aucune structure à 1 eV n'est observée expérimentalement.

premier état excité  $^3P$  de NiO change peu d'énergie avec le champ cristallin et devient lui-aussi un état  $^3T_{1g}$ , attendu à perte d'énergie plus élevée que les états provenant de  $^3F$ , vers 3,3 eV. Les états singulets de spin  $^1E_g$  et  $^1T_{2g}$ , interdits par les règles de sélection dipolaire ou quadripolaire, se glissent entre les deux états  $^3T_{1g}$  mentionnés ci-dessus.

Le paramètre  $10 Dq$  de NiO varie selon les auteurs de 0,5 eV [40] dans des calculs de cluster pour reproduire des mesures de photoémission à 1,5 eV [121] pour modéliser et comparer des mesures d'absorption au seuil  $L_{2,3}$  de NiO et des composés de Ni divalents ( $NiI_2$ ,  $NiBr_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $NiF_2$ ). Plus récemment, les valeurs de  $10 Dq$  se sont reserrées autour de 1 eV [45]. J'ai donc considéré que l'excitation à 1,7 eV des mesures de la figure 4.9 correspondait à la transition entre l'état fondamental et le deuxième état excité soit,  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ . D'après les écarts théoriques en énergie cette transition devait apparaître à une perte d'énergie de  $18 Dq$  par rapport à l'état fondamental, représenté ici par le pic élastique. Sur cette hypothèse de travail, j'ai donc extrait le paramètre  $10 Dq$  des mesures haute résolution sur NiO et trouvé :  $10 Dq = 0,93$  eV. La distorsion appliquée est petite,  $Ds = 0,02$  eV et  $Dt = 0,01$  eV car les sites octaédriques des ions  $Ni^{2+}$  sont très peu distordus. Les paramètres  $Ds$  et  $Dt$  identiques (car non affinés) pour CoO et NiO sont à l'origine de distorsions différentes car les orbitales du Co et Ni réagissent d'une façon qui leur est spécifique à une même perturbation extérieure.

Le résultat du calcul multiplet au seuil dipolaire du Ni est représenté figure 4.11 par les traits verticaux. La convolution de ce résultat par une gaussienne de

$\sim 300$  meV FWHM pour la résolution expérimentale est donnée par la courbe titrée. Pour comparaison, le spectre expérimental est la somme des six points de mesure effectués dans la BZ (figure 4.9), les points sont les données elles-mêmes et la ligne pleine, les moyennes sur trois points servant de guide pour l'œil. Le spectre simulé prévoit une excitation à 0,93 eV (première excitation à 10 Dq du pic élastique) puis une double structure autour de 1,7 eV et enfin une dernière à 3,2 eV. Les calculs multiplets ne prévoient aucune excitation à perte d'énergie plus élevée. Les structures observées à plus de 4 eV de perte d'énergie n'ont aucun caractère  $3d$ , du moins provenant de la configuration électronique nominale qui est majoritaire.

La structure visible à 1,7 eV sur la figure 4.9 est bien reproduite par deux séries de multiplets centrées respectivement à 1,7 et 2 eV. Les intensités relatives des deux séries de multiplets sont compatibles avec sa forme. La structure large et peu intense autour de 3 eV de perte d'énergie est simulée par trois séries de multiplets. Là encore il semble que la forme globale de la structure soit bien reproduite. La structure à 3 eV est accolée à celle de transfert de charge et son intensité en est très probablement rehaussée ce qui explique le désaccord d'intensité apparent observé entre les spectres simulé et expérimental.

Les calculs reproduisent bien les structures visibles dans le gap à l'exception de la première excitation tout juste décelable sur nos mesures. Un pic étroit et très intense est prévu par les calculs à cet endroit. Ghiringhelli et al. [45] la voient très intense dans leurs mesures au seuil  $L_{2,3}$  du Ni car dans ce cas, les transitions provenant des états  $3d$  ( $3d \rightarrow 2p$ ) sont dipolaires et donc d'accès direct. Une explication possible est que, pour nos mesures effectuées au seuil K du Ni et à un angle de diffusion petit (de l'ordre de  $10$  à  $15^\circ$ ), les transitions dipolaires sont du type  $(n)p \rightarrow 1s$ , où  $(n)$  représente le nombre quantique principal de la couche à partir de laquelle l'électron effectue sa transition. De fait, seules sont visibles les transitions quadripolaires hybridées avec des états de symétrie  $p$ . La transition à 1 eV est probablement la moins hybridée des trois structures  $d-d$  avec les états de symétrie  $p$  car elle est la plus éloignée en énergie de la bande de conduction. Les calculs ne prennent absolument pas cet aspect en compte puisqu'une seule configuration électronique est considérée. Des mesures au seuil K du Ni dans les directions  $[110]$  et  $[111]$  le confirment.

Le moment de transfert des mesures présentées figure 4.12 est orienté selon  $[110]$  pour le panneau (a) et  $[111]$  pour le panneau (b). L'énergie incidente des photons est de 8351 eV. Pour les deux dispersions les trois points présentés de haut en bas sont : centre  $\mathbf{q}=[1\ 1\ 0]$  ou  $[1,11\ 1,11\ 1,11]$ , milieu  $\mathbf{q}=[1,25\ 1,25\ 0]$  ou  $[1,25\ 1,25\ 1,25]$  et, bord de zone  $\mathbf{q}=[1,5\ 1,5\ 0]$  ou  $[1,5\ 1,5\ 1,5]$  respectivement. L'angle de la polarisation  $\epsilon$  varie de  $14,6$  à  $22,2^\circ$  de l'axe  $[110]$  et de  $16,9$  à  $27,5^\circ$  de



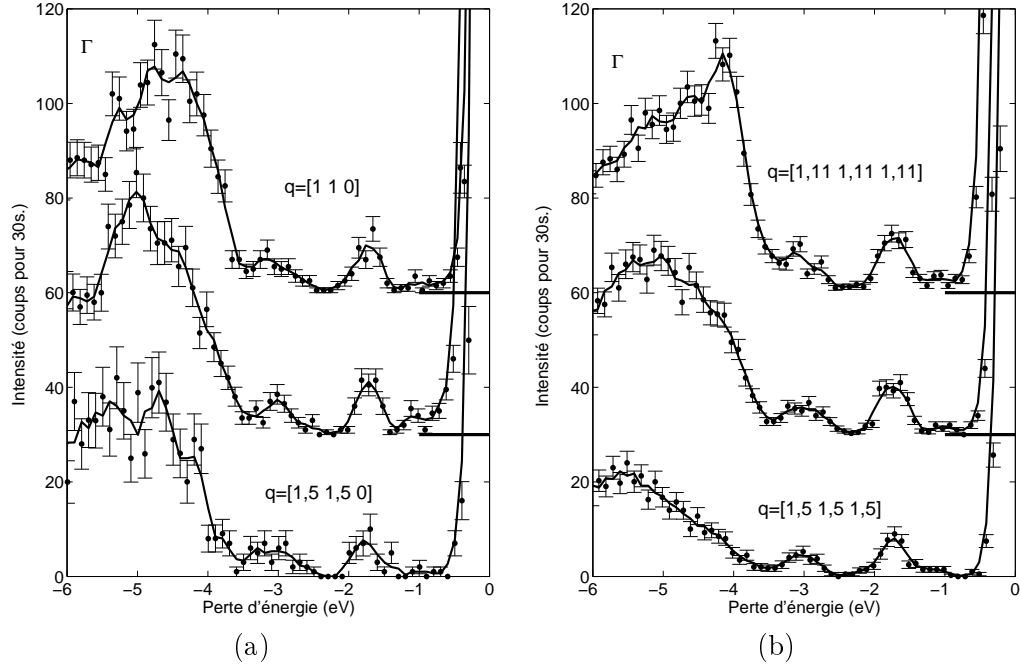


FIG. 4.12 – **Dispersion sur NiO en haute résolution,  $\epsilon \parallel [110]$  et  $[111]$ .** **a :**  $\mathbf{q}$  selon  $[110]$ ,  $\epsilon$  fait un angle de  $14,6^\circ$  en centre de zone  $[1\ 1\ 0]$  et de  $22,2^\circ$  pour  $\mathbf{q}=[1,5\ 1,5\ 0]$  avec l'axe  $[110]$ . **b :**  $\mathbf{q}$  selon  $[111]$ ,  $\epsilon$  fait un angle de  $16,9^\circ$  avec l'axe  $[111]$  en centre de zone avec  $\mathbf{q}=[1,11\ 1,11\ 1,11]$  et de  $27,5^\circ$  en bord de zone pour  $\mathbf{q}=[1,5\ 1,5\ 1,5]$ . Sur les deux spectres une faible structure est visible vers 1 eV. Les spectres ont été décalés verticalement par souci de clarté, leur zéro respectif est matérialisé par les lignes horizontales.

l'axe  $[111]$  du centre vers le bord de la BZ.

Les structures de transfert de charge ne montrent pas plus de dispersion dans ces deux directions que dans celle de  $[100]$ . Les structures inélastiques sont de forme différentes dans ces deux directions. Néanmoins, ces deux jeux de mesures corroborent l'estimation de la largeur du gap à 3,5 eV. Les structures de transfert de charge ont des départs très nets à cette perte d'énergie. Selon  $[111]$ , le pic centré à 4 eV pourrait être la manifestation d'un état lié : un exciton de transfert de charge.

Trois structures présentes dans le gap de NiO dans les directions  $[110]$  et  $[111]$  sont centrées aux mêmes pertes d'énergie que les structures attribuées aux excitations d-d dans la direction  $[100]$  et possède le même comportement dans la BZ (pas de dispersion en énergie et pas d'évolution en énergie). Ce sont très probablement les excitations d-d mais excitées dans une autre symétrie. Les intensités des pics sont plus importantes que dans la direction  $[100]$  en ce qui concerne les structures centrées à 1,7 et en particulier à 3 eV. Cet effet est sans doute lié aux

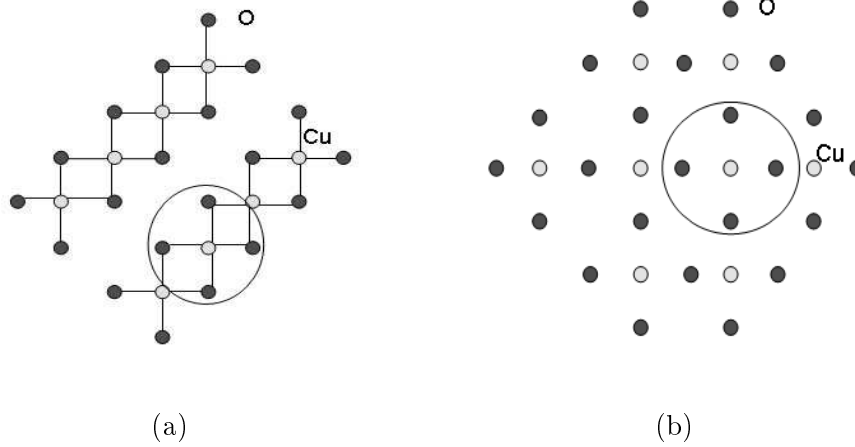


FIG. 4.13 – (a) : **plaquettes  $\text{CuO}_2$  dans  $\text{CuO}$** . Les plaquettes partagent deux de leurs quatre arêtes formant des lignes parallèles. Il existe deux familles de plans  $\text{CuO}_2 \perp$  aux directions  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$  et faisant un angle de  $78^\circ$  entre eux. (b) : **plaquettes  $\text{CuO}_2$  dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$** . Les plaquettes sont reliées par leurs sommets les unes autres formant un plan 2D. Les cercles correspondent à une plaquette  $\text{CuO}_2$ , l'unité de base des plans pour les deux composés.

angles de diffusion plus grands pour ces dernières mesures. Les structures dans le gap ne dispersent pas, comme attendu pour des excitations de champ cristallin. Une structure est visible sur tous les spectres à 1 eV de perte d'énergie par contre sa très faible intensité persiste. Les angles de diffusion plus importants n'y changent rien. Des mesures quadripolaires directes pourront peut-être révéler ce pic à partir du seuil K. Dans ce cas, le manque d'intensité de nos mesures à cette énergie est lié à une absence d'hybridation entre le premier état excité  $^3T_{2g}$  et les états de symétrie  $p$  dans  $\text{NiO}$ .

## 4.5 CuO

Contrairement à  $\text{CoO}$  et  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  cristallise dans une structure monoclinique dont les paramètres de maille sont :  $a=4,68 \text{ \AA}$ ,  $b=3,42 \text{ \AA}$  et  $c=5,13 \text{ \AA}$  et, les angles entre les axes :  $\alpha=\gamma=90^\circ$  et  $\beta=99,54^\circ$  [14]. Les plaquettes  $\text{CuO}_2$  présentes dans ce réseau cristallin se retrouvent dans tous les supraconducteurs à haute température critique (cf. chapitre 1). Les plaquettes sont des carrés avec un ion  $\text{O}^{2+}$  à chaque sommet et un ion  $\text{Cu}^{2+}$  en son centre [113, 124]. Elles représentent l'unité de base de plans infinis, siège de la supraconductivité dans les cuprates dopés au Sr. Les plans sont cependant différents dans les deux composés. Outre que dans  $\text{CuO}$ , le carré n'est pas parfait [14], les plaquettes forment des lignes parallèles les unes

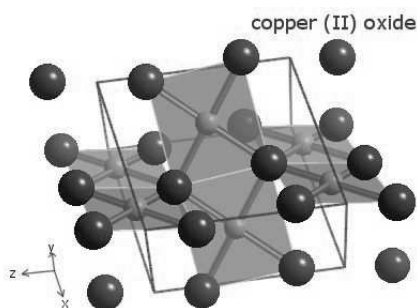


FIG. 4.14 – **Plans CuO<sub>2</sub> dans CuO.** Les deux familles de plans CuO<sub>2</sub> sont grisées et forment un angle de 78°.

aux autres dans lesquelles elles sont reliées par une paire d'arêtes opposées à deux autres plaquettes, cf. figure 4.13(a). Il existe, par ailleurs, deux familles de plans CuO<sub>2</sub> dans CuO, l'une dont la normale est [110] et l'autre dont la normale est  $[\bar{1}\bar{1}0]$  [124]. Ces deux familles de plans, dans la structure monoclinique du cristal, ne sont pas parallèles et forment un angle de 78° [14], voir figure 4.14. L'ion Cu<sup>2+</sup> peut être considéré au centre d'un octaèdre très déformé dans la direction [001] constitué d'ions O<sup>2-</sup>. Dans La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, les plaquettes sont reliées par les ions O<sup>2-</sup> situés à leurs sommets. Chacun des sommets est commun à deux plaquettes, voir figure 4.13(b).

Ces plaquettes sont les éléments intéressants pour des études comparatives avec des cuprates tels que La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> et ses composés parents dopés au Sr. Les gaps optiques de CuO et La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> sont proches : 1,4 et 2 eV respectivement. Cela semble indiquer des niveaux d'énergie des ions Cu et O assez semblables dans les deux composés. Les directions cristallographiques deviennent inéquivalentes. Pour les besoins de l'étude de CuO, deux directions seront considérées : la direction [110] selon la diagonale des plaquettes CuO<sub>2</sub> et la direction [001]. Ces deux directions mettent en jeu des liaisons et des hybridations entre ions différentes et ouvrent des chemins de transition spécifiques.

Nous avons cherché à sonder les liaisons O–Cu–O formant des chaînes linéaires dans les directions [110] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Pour cela nous avons effectué des mesures dans les deux directions [110] et [001] quasi perpendiculaires en mettant le moment de transfert  $\mathbf{q}$  parallèle soit à [110] soit à [001]. La polarisation fait un angle compris entre 30 et 35° avec l'axe le long duquel est orienté le moment de transfert. D'après la géométrie du cristal, quelle que soit l'orientation de la polarisation, elle possède une composante non nulle dans les deux directions. Elle se trouve de ce fait entre les plans CuO<sub>2</sub> et l'axe *c* lorsque  $\mathbf{q}$  est parallèle à [110] et, dans les plans CuO<sub>2</sub> lorsque  $\mathbf{q}$  est parallèle à [001] (cf. schéma 4.2). J'appellerai par la suite l'orientation *hors plan* l'orientation pour laquelle  $\epsilon$  possède sa contribution majoritaire sur l'axe *c* (le moment de transfert  $\mathbf{q}$  est parallèle à [110]) et *dans le plan* celle pour laquelle  $\epsilon$  possède une contribution majoritaire dans les plans [110] (avec  $\mathbf{q}$  parallèle à l'axe

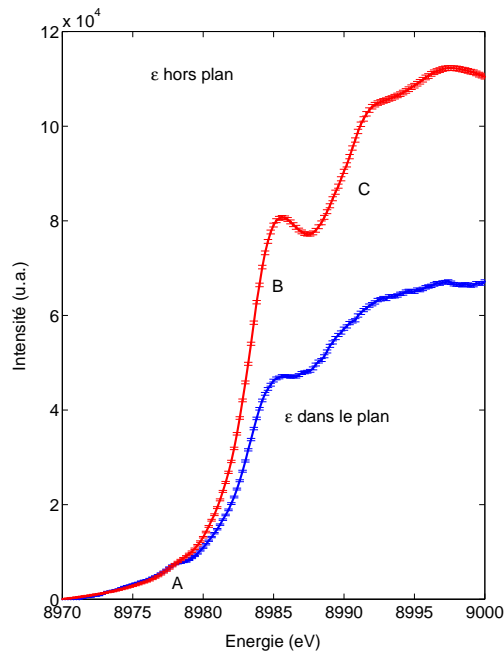


FIG. 4.15 – (a) : **XANES** sur **CuO**. Les deux directions de polarisation ouvrent des chemins de transition différents : il n'y a qu'un trou se trouvant dans le plan sur les orbitales  $3d$  du Cu.

c).

#### 4.5.1 Mesures

La figure 4.15(a) compare les spectres d'absorption de CuO dans chacune des deux directions étudiées. Trois pics y sont clairement identifiables et repérés par A, B et C. Le pic A, attribué aux transitions quadripolaires, cf. référence [113], se détache du bruit de fond à 8978 eV pour  $\epsilon$  dans le plan mais est quasi inexistant pour  $\epsilon$  hors plan. Son intensité est particulièrement faible comparé à CoO et NiO, et ce, malgré la perte de symétrie des sites octaédriques.

Les résonances B et C situées respectivement à 8985,6 et 8992 eV ne sont pas attribuées avec certitude. La résonance notée B montre un comportement opposé à celui de A : elle est plus marquée pour  $\epsilon$  hors du plan que pour  $\epsilon$  dans le plan.

Nous avons effectué une étude en énergie de CuO à haute résolution. Les mesures RIXS ont été réalisées dans les deux directions afin de mettre en évidence les structures de basse perte d'énergie. Les flèches indiquent le départ des structures de valence et de conduction, elles donnent donc une évaluation du gap. Pour les spectres de la figure 4.16(b), la polarisation fait un angle de  $34,4^\circ$  avec l'axe [110] et le moment de transfert  $\mathbf{q}$  égal à  $[2,25 \ 2,25 \ 0]$ .

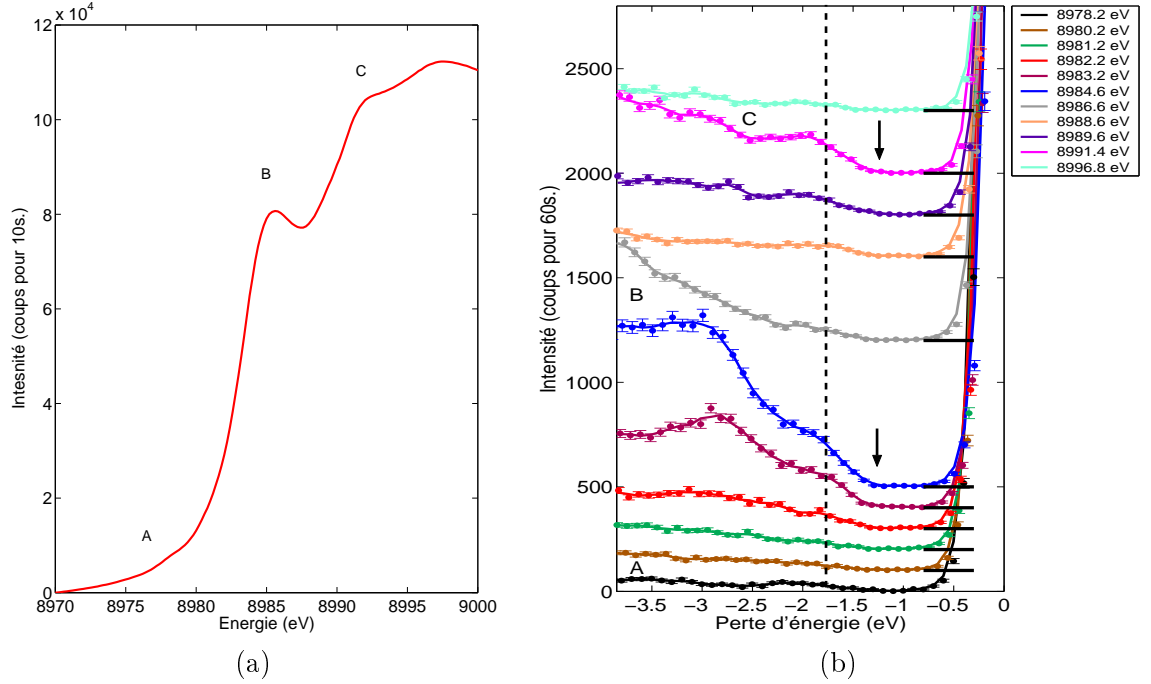


FIG. 4.16 – (a) : courbe d'absorption CuO pour  $\epsilon$  hors plan (b) : **RIXS haute résolution hors plan sur CuO**,  $\Delta E \sim 300$  meV FWHM,  $\epsilon$  dans le plan. Les spectres sont présentés de bas en haut par énergie croissante comme indiqué dans la légende. Les flèches indiquent le départ des structures de transfert de charge et de fluorescence, elles donnent une évaluation du gap. La ligne tiretée verticale positionne une structure non dispersive à 1,8 eV de perte d'énergie. Ils ont été décalés verticalement par souci de clarté, leur zéro respectif est matérialisé par les lignes horizontales.

Les mesures de la figure 4.16 ont été effectuées dans la géométrie hors plan (la polarisation  $\epsilon$  possède sa projection principale sur l'axe [001]). Toutes les orbitales  $3d$  sont pleines dans cette direction et les transitions observées sont directement liées aux bandes de valence et de conduction. Le départ net des structures inélastiques dès 8383,2 eV indique un gap expérimental de 1,3 eV en accord avec des travaux antérieurs [23] l'estimant à 1,4 eV. Le départ des structures inélastiques dues aux bandes de valence et de conduction est repéré par des flèches. La fluorescence de la bande de valence est visible sur les spectres d'énergie incidente 8983,2 eV et 8984,6 eV. Elle est faible sur les spectres dont l'énergie incidente est inférieure et sort de l'intervalle de mesure pour les énergies incidentes supérieures. Une structure est présente vers 1,8 eV sur tous les spectres (ligne verticale tiretée). Elle ne disperse pas et apparaît dès les spectres de pré-pic (énergie du pic A sur l'absorption figure 4.16), ce pourrait donc être une transition  $1s \rightarrow 3d$ . Cette même structure est présente sur les mesures avec  $\epsilon$  majoritairement dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

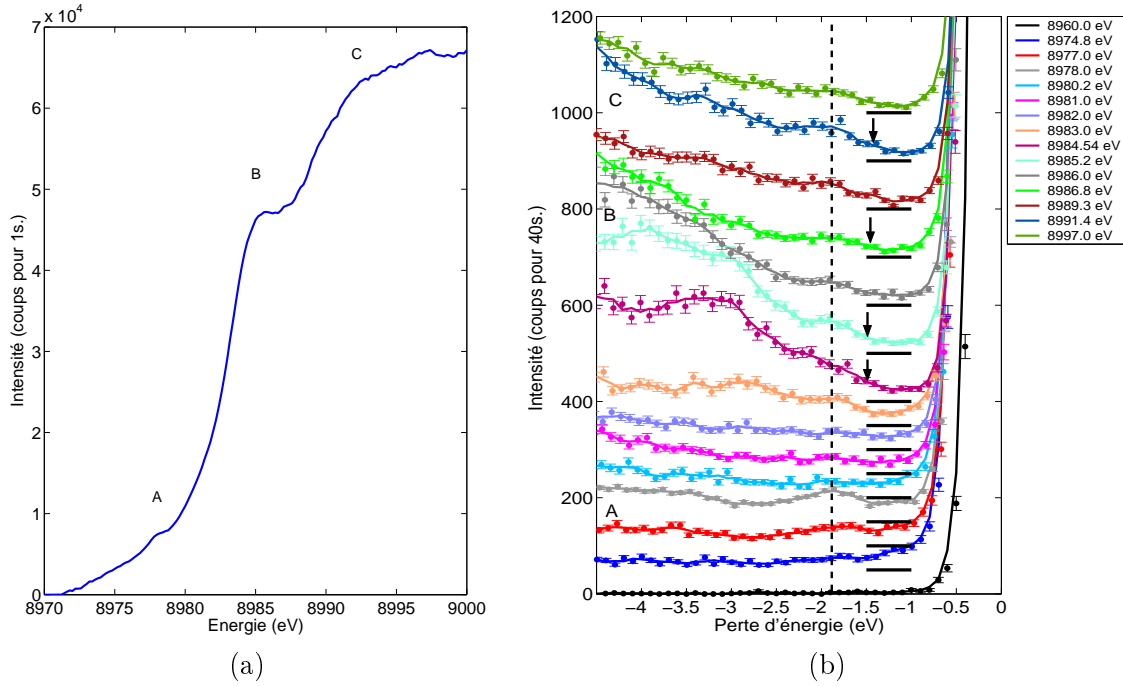


FIG. 4.17 – **a** : Courbe d'absorption CuO dans le plan **(b)** : RIXS haute résolution dans le plan sur CuO,  $\Delta E \sim 300$  meV FWHM,  $\epsilon$  hors plan. Les flèches indiquent le départ des structures de transfert de charge et de fluorescence, elles donnent une évaluation du gap. Les spectres sont présentés de bas en haut par énergie croissante comme indiqué dans la légende. Ils ont été décalés verticalement par souci de clarté, leur zéro respectif est matérialisé par les lignes horizontales.

Sur la figure 4.17(b), la polarisation, fait un angle de  $30^\circ$  avec l'axe  $[001]$ , le moment de transfert est égal à  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 3,7]$  avec  $\epsilon$  dans le plan. Le départ des structures inélastiques de bandes de valence et de conduction se fait aussi à  $\sim 1.3$  eV (flèches). Ces mesures confirment donc l'évaluation faite sur les mesures avec  $\epsilon$  hors plan. La fluorescence de la bande de valence apparaît clairement sur le spectre dont l'énergie incidente est 8984.6 eV. L'excitation localisée en énergie, déjà observée sur les mesures hors plan, est présente à la même perte d'énergie  $\sim 1,8$  eV. Elle est absente du spectre hors résonance à 8960 eV, mesuré en tant que bruit de fond, et présente sur tous les autres et en particulier sur les spectres quadripolaires, à 8977 eV et à 8978 eV, pic A sur la courbe d'absorption figure 4.17(a). Cette structure se situe au-delà du gap mais est localisée et présente quelle que soit l'énergie incidente et dans les deux orientations de la polarisation. Ce comportement pourrait bien être celui d'une excitation de champ cristallin. Nous avons donc effectué des mesures à travers la BZ sur cette excitation avec une énergie incidente de 8978 eV (pic A).

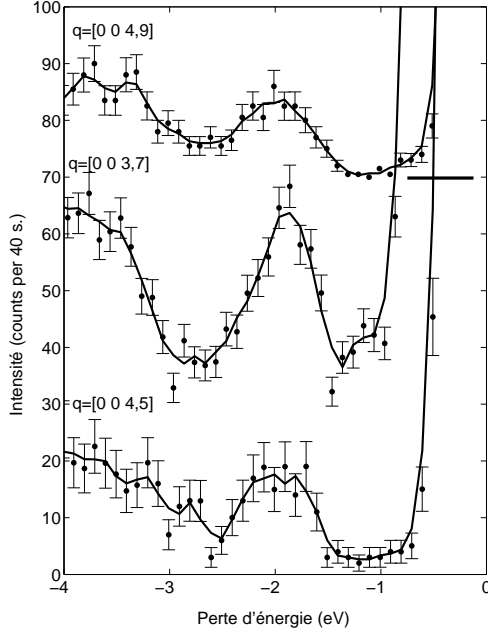


FIG. 4.18 – **CuO : dispersion,  $\mathbf{q}$  // [001]** et  $\epsilon$  dans le plan. Le spectre mesuré à  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 3,7]$  possède une intensité beaucoup plus forte que les deux autres (voir texte pour détails). L'intensité des structures diminue avec l'ordre des BZ. Le spectre de milieu de zone  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 3,7]$  appartient à la troisième BZ tandis que les spectres de centre  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 4,9]$  et de bord de zone  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 4,5]$  appartiennent à la quatrième zone de Brillouin. Cette différence d'énergie est à la fois liée au facteur de structure et à l'angle que fait la polarisation avec l'axe  $c$ .

L'excitation déjà notée sur les figures 4.16(b) et 4.17(b) apparaît clairement, centrée sur  $\sim 2$  eV. Trois points, centre avec  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 4,9]$ , milieu avec  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 3,7]$  et bord de BZ avec  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 4,5]$  de haut en bas ont été mesurés. L'angle de la polarisation  $\epsilon$  avec l'axe [001] est de  $30^\circ$  pour  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 3,7]$ , de  $38^\circ$  pour  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 4,5]$  et de  $40^\circ$  pour  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 4,9]$ . Le spectre de milieu de zone provient d'une zone de Brillouin d'ordre inférieur (la troisième) à celle des deux spectres de centre et de bord de zone (qui proviennent de la quatrième). La diminution de l'intensité des excitations avec l'augmentation de l'ordre des BZ trouve son origine dans deux raisons majeures. Premièrement, l'intensité diffusée dépend du facteur de forme qui dépend de l'angle de diffusion. Plus l'angle de diffusion est élevé, moins le facteur de forme est intense. Deuxièmement, à des angles d'incidence plus grand, l'angle de la polarisation  $\epsilon$  et de l'axe  $c$  change. Cette dépendance d'intensité s'applique aussi au pic élastique. Ce dernier, sur la mesure de milieu de zone avec  $\mathbf{q}=[3,7\ 0\ 0]$ , est large et intense et peut cacher des excitations à perte d'énergie inférieure à 1 eV. Nous nous sommes donc placés dans une BZ d'ordre supérieur pour les mesures de centre et de bord de zone.

L'évaluation du gap pour cette série de mesures est délicat car la première structure possède vraisemblablement un caractère  $3d$  et elle pourrait se trouver partiellement dans le gap. En conséquence, aucune évaluation appuyée par des ajustements de courbes n'a été effectuée ici. L'estimation du gap pour CuO reste celle réalisée à basse résolution. La structure centrée à 2 eV de perte d'énergie possède une largeur plus grande que la résolution ce qui laisse supposer qu'elle est

double : une excitation à 1,8 eV et une autre centrée autour de 2,3 eV de perte d'énergie (cf. flèches sur la figure 4.18). Sur le spectre de centre de zone l'excitation à 2,3 eV de perte d'énergie est moins intense que dans les deux autres ce qui produit une structure plus étroite qu'en centre et bord de zone. A partir de 3 eV de perte d'énergie, les états de la bande de conduction hybridés avec les états  $3d$  du Cu sont visibles.

#### 4.5.2 Discussion

Les deux directions dans et hors plan ne sont pas équivalentes. La seule excitation de champ cristallin possible possède une symétrie  $d_{x^2-y^2}$ , dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

Les mesures haute résolution effectuées avec  $\epsilon$  dans le plan montrent une structure centrée autour de 2 eV de perte d'énergie, large de 1,1 eV, ne dispersant pas et présente dans tous les spectres. Elle représente la première excitation à travers le gap expérimentalement estimé à  $\sim 1,3$  eV sur l'ensemble des mesures haute résolution effectuées dans les deux directions de polarisation. Sa largeur et sa forme laissent supposer qu'elle est double et possède le comportement d'une excitation de champ cristallin. Avec les seuls trous de la configuration électronique nominale sur la bande  $3d_{x^2-y^2}$  des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , les excitations entre états  $d$  sont limitées à une. Il est nécessaire de coupler cette information avec celles qu'apportera la configuration de transfert de charge.

Des études au seuil  $L_3$  du Cu dans des échantillons de CuO polycristallins [44, 65] rapportent un pic intense observé à 1,7 eV [44] et 1,5 eV [65] de perte d'énergie pour une résolution en énergie de 0,8 eV et 1,7 eV respectivement. Les auteurs interprètent ce pic comme une excitation de champ cristallin dans les deux cas. Ghiringhelli et al. [44] ont réalisé des calculs multiplets sur leurs mesures avec les paramètres  $10 Dq=1,38$  eV,  $Ds=0,33$  eV et  $Dt=0,08$  eV. Ces calculs reproduisent la structure qu'ils observent à 1,7 eV. Dans nos mesures, sur un échantillon monocristallin, nous voyons une seule structure large ne dispersant pas, centrée vers 2 eV de perte d'énergie. Cette structure peut être constituée d'une excitation d-d vers 1,8 eV et une autre excitation proche afin de former la structure visible à 2 eV de perte d'énergie. Par ailleurs, elle se retrouve à la même énergie dans les mesures à haute résolution sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (cf. chapitre 5).

L'apport de la haute résolution est manifeste pour l'ensemble des mesures présentées dans ce chapitre. Plusieurs excitations ont pu être observées là où précédemment, une seule structure était mesurée. Les dispersions dans une BZ ont par ailleurs mis en évidence des évolutions de structures dans leur intensité ou en dispersion en énergie. Ce progrès était nécessaire et rend possible un approfondis-



sement des connaissances et des possibilités de simulation donc de compréhension sur des oxydes connus. La haute résolution offre aussi un aperçu des potentialités de la spectroscopie RIXS dans l'étude de la dynamique des excitations. Sa sélectivité chimique et orbitale permet des études spécifiques d'un type donné de transition.

## 4.6 Conclusion

Ces premières mesures RIXS de haute résolution au seuil K des monoxydes de métaux de transition ont permis une nouvelle détermination du gap des monoxydes CoO, NiO et CuO en déterminant expérimentalement le paramètre de champ cristallin 10 Dq. Par contre, la question de leur modélisation se pose toujours. Les expériences sur les oxydes de métaux de transition ont permis de mettre en évidence des excitations de champ cristallin. Elles sont visibles par d'autres méthodes comme la spectroscopie EELS, XPS ou RIXS au seuil  $L_{2,3}$ . Nos mesures permettent de sonder des excitations à divers points de la BZ, ce qui n'est pas le cas pour XPS et RIXS à basse énergie (seuil  $L_{2,3}$ ). Des mesures au seuil K des métaux de transition dans leurs monoxydes sont complémentaires à celles du seuil  $L_{2,3}$  car les chemins de transition ouverts ne sont pas les mêmes. Dans nos mesures, excitation et désexcitation au seuil K, il n'existe pas de trou de cœur dans l'état final donc pas d'interaction électron-trou. Les structures observées correspondent à la perte d'énergie directe. De plus, comparée aux autres mesures, nous avons obtenu une résolution de  $\sim 300$  meV, alors que les autres travaux ont été effectuées avec une résolution d'au mieux 700 meV. Nos mesures sont donc plus détaillées.

Dans des mesures à haute résolution en dispersion au seuil quadripolaire (7709 eV) du Co dans CoO avec le moment de transfert orienté selon [100] et la polarisation à  $\sim 50^\circ$  de l'axe [001], le gap de CoO a été expérimentalement estimé à 3 eV ce qui est en accord avec des valeurs de la littérature [23]. Deux structures non dispersives, présentent en tout point de mesures dans une BZ dans le gap sont respectivement centrées à 0,9 eV et 2,2 eV de perte d'énergie. Les calculs multiplets réalisés avec un paramètre 10 Dq égal à 1,11 eV, extrait expérimentalement, nous ont permis d'attribuer les structures à des transitions précises.

Des mesures haute résolution en dispersion au seuil dipolaire du Ni dans NiO ont permis d'estimer le gap de NiO à 3,5 eV. La structure de transfert de charge, à 4 eV de perte d'énergie, présente une évolution certaine bien que la résolution de 300 meV ne permettent pas d'identifier toutes les structures la constituant. Trois excitations sont visibles dans le gap et présentent un comportement d'excitation de champ cristallin : pas de dispersion, présence en tout point de la BZ. Des calculs multiplets effectués avec le paramètre 10 Dq de 0,93 eV extrait expérimentalement

des mesures, a confirmé cette interprétation. La première excitation à 0,93 eV de perte d'énergie est prévue très intense par les calculs et ne l'est que très peu dans nos mesures quelle que soit la direction [100], [110] ou [111]. Ce désaccord apparent serait lié à une faible hybridation avec les états  $4p$  de la bande de conduction.

Enfin, des mesures hautes résolution en énergie sur CuO dans les directions [110] et [001] ont permis d'estimer le gap à 1,3 eV. Une structure centrée vers 1,8 eV de perte d'énergie et présente dès les spectres ayant pour énergie incidente l'énergie du seuil quadripolaire a donné lieu à une étude en dispersion. Des études antérieures nous permettent de supposer que cette excitation est de type d-d.

Pour l'ensemble de ces monoxydes CoO, NiO et CuO, des calculs multiplets doivent être menés en y incluant le transfert de charge. De plus, afin d'obtenir une image correcte de leurs propriétés physiques, des simulations XANES sont indispensables. Elles permettraient de définir les symétries majoritaires des différentes structures observées. L'interprétation des données expérimentales se heurte à une absence de modélisations et de calculs pour les supporter ou les infirmer.



## Chapitre 5

# Cuprates et nickelates

Je présente, dans ce chapitre, les résultats des mesures RIXS effectuées au seuil K des métaux de transition (Ni et Cu) dans les cuprates de la famille  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et les nickelates isostructuraux  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ . Ces mesures ont été exclusivement effectuées sur la ligne BL12XU de Spring-8 avec les analyseurs sphériques réalisés durant ma thèse (cf. chapitre 3, section 3.3) montés sur le spectromètre. Cette étude fait suite à celle du chapitre 4 réalisée sur les monoxydes CoO, NiO et CuO.

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article soumis à *Physical Review Letters*.

### 5.1 Motivation de l'étude

Nous nous sommes intéressés à la dynamique des excitations électroniques dans le cuprate  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et le nickelate isostructural  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Malgré leur structure identique, ces deux composés présentent des propriétés physiques très différentes. Dans le cuprate, le dopage  $x$  au Sr induit, dès  $x=0,017$ , une transition isolant-métal puis, dans la fenêtre  $0,054 \leq x \leq 0,320$ , la supraconductivité en-dessous de  $\sim 40$  K avant une nouvelle transition vers un état métallique. Dans le nickelate, la transition isolant-métal avec le dopage ne survient qu'à plus de 40% ( $x \geq 0,8$ ) et aucun comportement supraconducteur n'est observé.

La structure orthorhombique commune de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est rappelée figure 5.1(a). Les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  occupent le centre des octaèdres formés par les ions  $\text{O}^{2-}$ . Les ions  $\text{La}^{3+}$ , ou  $\text{Sr}^{2+}$  lorsqu'il existe un dopage, se situent sur l'axe de symétrie de ces octaèdres passant par leur centre et parallèle à l'axe  $c$ . La base des octaèdres forment des plans infinis possédant un caractère bidimensionnel très marqué du fait des distances interatomiques plus faibles dans ces plans (1,89 Å pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et 1,88 Å pour  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) que le long de l'axe  $c$  (2,43 Å et 2,25 Å respectivement, [56]). Ces plans sont le siège de la supraconduc-

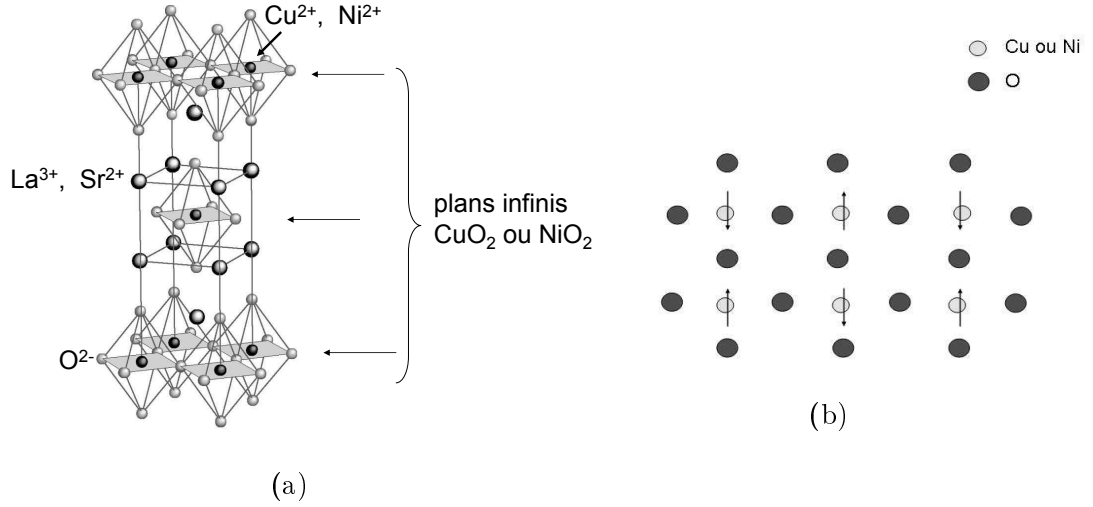


FIG. 5.1 – (a) : **Structure en plans dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .** Les plans sont constitués par la base des octaèdres et forment des plaquettes infinies  $\text{CuO}_2$  ou  $\text{NiO}_2$  possédant un ordre AF longue distance. (b) : **Ordre AF dans les plans.** Le réseau est composé de spins  $1/2$  dans le cas des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et de spins  $1$  dans celui des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

tivité dans les cuprates dopés et reçoivent tous les trous apportés par le dopage. Une connaissance de la dynamique des excitations électroniques dans ces plans permettrait de construire une image réaliste des phénomènes de couplage et de transport électroniques présidant à la supraconductivité.

L'unité de base des plans infinis est la plaquette  $\text{CuO}_2$  ou  $\text{NiO}_2$  : un site métallique entouré de quatre ions  $\text{O}^{2-}$  formant un carré. La plaquette est liée par les sommets à ses voisines comme l'illustre la figure 5.1(b). Chaque ion  $\text{O}^{2-}$  appartient à deux plaquettes. Un ordre AF longue distance existe dans ces plans : les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  portent des spins  $1/2$  ou  $1$  respectivement qui s'ordonnent d'une plaquette à l'autre. Dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , nominalelement en configuration  $3d^9$ , possède un électron célibataire sur leur couche de valence et, de ce fait un spin  $S = \frac{1}{2}$ . Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , en configuration nominale  $3d^8$  ont deux électrons non appariés de spin parallèles à l'origine du spin  $S = 1$  de chaque site Ni.

L'idée, dans ce chapitre est de mettre en parallèle, le comportement des excitations électroniques de ces plans dans une BZ afin de se faire une idée plus précise des interactions électroniques à la source de propriétés physiques si différentes dans les deux composés. Cette étude peut également gagner en profondeur grâce aux résultats acquis sur les monoxydes NiO et CuO.

## 5.2 Démarche expérimentale

Nous avons systématiquement effectué des mesures au seuil K du Cu et du Ni, en énergie et en dispersion, avec la polarisation orientée dans le plan ou hors plan. Dans le plan, la polarisation  $\epsilon$  est parallèle aux plans infinis  $\text{CuO}_2$  et  $\text{NiO}_2$ , hors plan, elle leur est perpendiculaire. A température donnée (supérieure à la température ambiante, voir les diagrammes de phase au chapitre 1), les structures cristallines des cuprates et des nickelates subissent une distorsion orthorhombique-tétragonale, la phase tétragonale à haute température et la phase orthorhombique à basse température. Chacune des deux phases possède son propre système d'axes. Les axes du repère orthorhombique se déduisent des axes du système tétragonal par une rotation de  $45^\circ$  autour de l'axe  $c$ . Les deux axes  $a$  et  $b$  du système tétragonal sont orientés selon les liaisons Cu–O ou Ni–O, cf. figure 5.2(b). Dans le système d'axe orthorhombique, les axes sont ceux des liaisons Cu–Cu dans les plans  $\text{CuO}_2$  des cuprates ou Ni–Ni des plans  $\text{NiO}_2$  dans les nickelates. L'axe  $c$  est perpendiculaire aux plans infinis, voir figure 5.2(a). Les paramètres de maille augmentent dans un facteur  $\sqrt{2}$  par rapport aux paramètres de la phase tétragonale. Nous avons négligé la distorsion orthorhombique et travaillé dans le repère tétragonal. Toutes les directions sont exprimées dans ce repère dans la suite de ce chapitre.

Je considère que, dans le plan, la polarisation est orientée parallèlement à la direction  $[100]$  (les axes  $[100]$  et  $[010]$  sont équivalents). Hors du plan, la polarisation est orientée selon  $[001]$  soit l'axe  $c$ . Comme pour les monoxydes et puisque les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions, la polarisation n'est jamais exactement parallèle à son axe d'orientation et fait avec lui un angle qui dépend du moment de transfert  $\mathbf{q}$  (cf. schéma 4.2) précisé dans tous les cas.

Nous avons complété ces mesures par quelques autres sur les composés dopés  $\text{La}_{1,93}\text{Sr}_{0,07}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,90}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_4$ . Le cuprate dopé est faiblement métallique tandis que le nickelate dopé est toujours isolant, son dopage étant de loin inférieur à celui requis pour la transition isolant-métal.

Des études RIXS sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et ses parents dopés existent déjà au seuils K  $[1, 77]$  et  $\text{L}_3$   $[44]$  du Cu. En particulier celle de Y. Kim, J. Hill et al.  $[76]$  au seuil K du Cu est très proche de la nôtre. Il n'y a pas actuellement, du moins à ma connaissance, des mesures RIXS sur les nickelates. M. T. Czyzyk et G. A. Sawatzky ont effectué des calculs de densité d'états pour chacun des ions de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$   $[25]$  et Matteo Calandra à l'institut a effectué un calcul de bandes sur ce même composé. Mais aucun calcul de ce type n'est disponible pour les cuprates dopés et les nickelates non dopé et dopé (le nombre d'atomes et d'états par atomes à prendre en compte dépasse les capacités des ordinateurs actuels). J'explique ici les grandes lignes de l'expérience de Kim et al. publiée en 2002 car j'y ferai référence dans l'interprétation des données à titre de comparaison.

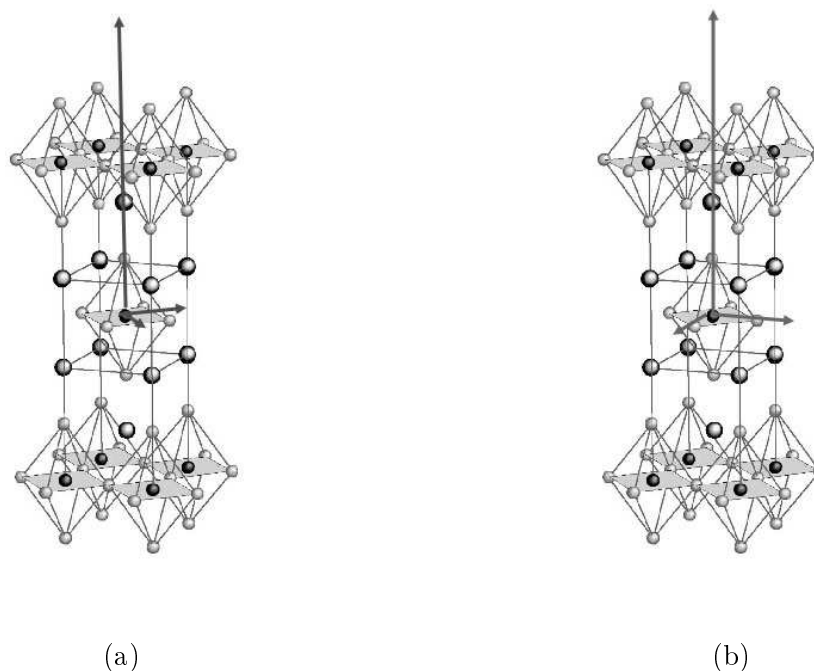


FIG. 5.2 – (a) : axes orthorhombiques dans la structure  $\text{La}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_4$ . Dans les plans  $\text{CuO}_2$  ou  $\text{NiO}_2$ , les axes  $a$  et  $b$  sont selon les liaisons Cu–Cu ou Ni–Ni. (b) : axes tétragonaux dans le structure  $\text{La}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_4$ . Dans les plans  $\text{CuO}_2$  ou  $\text{NiO}_2$ , les axes  $a$  et  $b$  sont selon les liaisons Cu–O ou Ni–O.

Elle a permis à ses auteurs de donner une première interprétation de spectres RIXS sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Ils proposent une étude détaillée de la dépendance des excitations de charge en fonction du moment de transfert. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre dont le plan de diffusion est vertical (cercle de Rowland dans le plan vertical) et permet de maintenir la polarisation parallèle à l'axe  $c$  de l'échantillon tout en changeant le moment de transfert dans les plans  $\text{CuO}_2$  afin de mesurer une dispersion. L'utilisation d'un analyseur de Ge 733 en mosaïque leur a permis d'obtenir une résolution totale de 400 meV FWHM. Une telle étude donne accès aux excitations de basse énergie incluant celles de transfert de charge.

Selon les auteurs, une paire électron-trou, créée par un électron excité de la bande de valence d'un ion  $\text{O}^{2-}$  vers les états  $3d$  d'un ion  $\text{Cu}^{2+}$  voisin, peut former un état d'exciton lié résultant de l'interaction coulombienne.

Y. Kim et al. voient, dans ce travail, à une énergie incidente de 8991 eV, deux pics, l'un centré à 2,2 eV de perte d'énergie en centre de zone dispersant d'environ 1 eV vers les pertes d'énergie plus élevées en bord de zone et l'autre centré à 3,9 eV dispersant vers les hautes pertes d'énergie de 0,5 eV en bord de zone, voir figure 5.3 où sont représentées les dispersions des deux pics observés. Ces deux structures

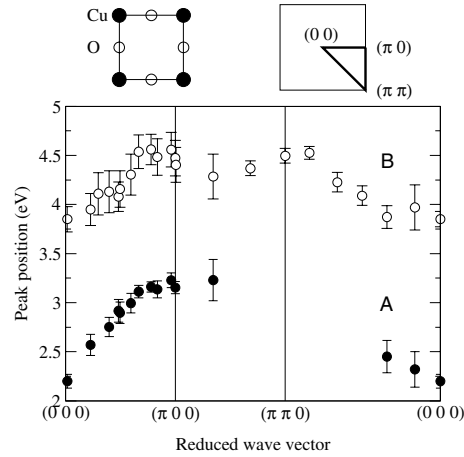


FIG. 5.3 – **Dispersion de Y. Kim et J. Hill.** figure de l'article [76]. Les positions dans la zone de Brillouin sont données par les deux schémas supérieurs. La direction  $(0\ 0\ 0) - (\pi\ 0\ 0)$  correspond aux liaisons Cu-O.

présentent aussi de larges variations d'intensité entre le centre et le bord de la BZ.

Les auteurs les ont attribuées à des excitons de transfert de charge de symétrie différente, fortement amortis en bord de zone avec un caractère 2D très marqué.

Etant donné que les spectroscopies XANES et RIXS sont liées de telle sorte que de l'interprétation de la première dépend celle de la deuxième, les courbes d'absorption sont discutées en préalable à la présentation des résultats.

## 5.3 Courbes d'absorption

### 5.3.1 Deux interprétations de la littérature

Les études de spectroscopies à RX durs (typiquement autour de 10 keV) peuvent être séparées en trois niveaux selon les approximations faites, des plus importantes aux plus faibles [119]. La description la plus courante des spectroscopies à haute énergie est celle du modèle monoélectronique. Les avantages et les limites de ce type d'approche ont été exposés dans le chapitre 2. Cette représentation peut être suffisante pour des systèmes dont la bande  $d$  ou  $f$  est pleine ou vide, c'est-à-dire que les électrons  $d$  ou  $f$  sont dans l'impossibilité d'interagir ou pour des mesures dans lesquelles le photoélectron est envoyé dans un état final large (absorption au seuil K de l'O, par exemple).



Les oxydes de métaux de transition ne rentrent pas dans le domaine de ces restrictions. Afin de les comprendre et plus généralement, d'appréhender les mesures sur des systèmes à bandes étroites partiellement remplies, il est nécessaire de renoncer à l'approximation des électrons indépendants et de prendre en compte le trou de cœur ainsi que le potentiel électron-trou avant de laisser le système relaxer. Par exemple, dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , l'état fondamental peut être décrit par :

$$\alpha_0|\text{Cu}, 1s^2 \dots 3d^9, \text{O}, 1s^2 \dots 2p^6\rangle + \beta_0|\text{Cu}, 1s^2 \dots 3d^{10}, \text{O}, 1s^2 \dots 2p^5\rangle$$

avec  $\alpha_0 + \beta_0 = 1$  et  $\alpha_0 > \beta_0$ . Cet état fondamental peut s'écrire de façon plus concise comme :

$$\alpha_0|1s^2 \dots 3d^9\rangle + \beta_0|1s^2 \dots 3d^{10}\underline{L}\rangle$$

où le premier terme décrit la configuration nominale de l'ion Cu et le deuxième le transfert de charge.  $\underline{L}$  représente un trou sur les orbitales de valence de l'ion O.

Dans l'état final d'absorption, le gain en énergie de Coulomb dû à l'interaction entre le trou de cœur et les électrons  $d$  place l'état de configuration  $3d^9$  faiblement écranté à une énergie supérieure à celle de son homologue fortement écranté  $3d^{10}\underline{L}$ . Par conséquent leur combinaison change au cours du processus XAS ou XPS. Pour le cuprate non dopé, les deux états  $|f_1\rangle$  et  $|f_2\rangle$  coexistent dans l'état final.

$$\begin{aligned} |f_1\rangle &= \alpha_f|\underline{c} \dots 3d^9 \dots e_k\rangle + \beta_f|\underline{c} \dots 3d^{10}\underline{L} \dots e_k\rangle \\ |f_2\rangle &= -\beta_f|\underline{c} \dots 3d^9 \dots e_k\rangle + \alpha_f|\underline{c} \dots 3d^{10}\underline{L} \dots e_k\rangle \end{aligned}$$

$\underline{c}$  représente un trou de cœur, les coefficients  $\alpha_f$  et  $\beta_f$  répondent à la condition de normalisation  $\alpha_f^2 + \beta_f^2 = 1$  et  $e_k$  symbolise un photoélectron avec un vecteur d'onde  $k$ . L'état  $|f_1\rangle$  se situe à une énergie inférieure à celle de  $|f_2\rangle$  et possède un caractère dominant  $3d^{10}\underline{L}$  avec  $\beta_f^2 > \alpha_f^2$ .

La relaxation induite par le potentiel électron-trou a été de première importance pour l'interprétation des spectres XAS et XPS des composés de Cu. Mais, le photoélectron est considéré comme un spectateur dans ce traitement. Ce raisonnement est aussi vrai dans le cas du nickelate non dopé avec pour configuration nominale du Ni  $3d^8$  et pour configuration de transfert de charge  $3d^9\underline{L}$ .

Le troisième et dernier niveau de généralisation traite le photoélectron comme partie intégrante du problème à  $N$  corps posé par un système d'électrons interagissant et ne le considère plus comme un spectateur. Ceci apparaît dans l'anisotropie du processus de relaxation particulièrement visible pour les composés de Cu. En conséquence, dans l'état final d'une mesure XAS, l'orientation de la polarisation par rapport au plans carrés  $\text{CuO}_2$  doit être précisée car les coefficients  $\alpha_f$  et  $\beta_f$  sont différents selon la géométrie.

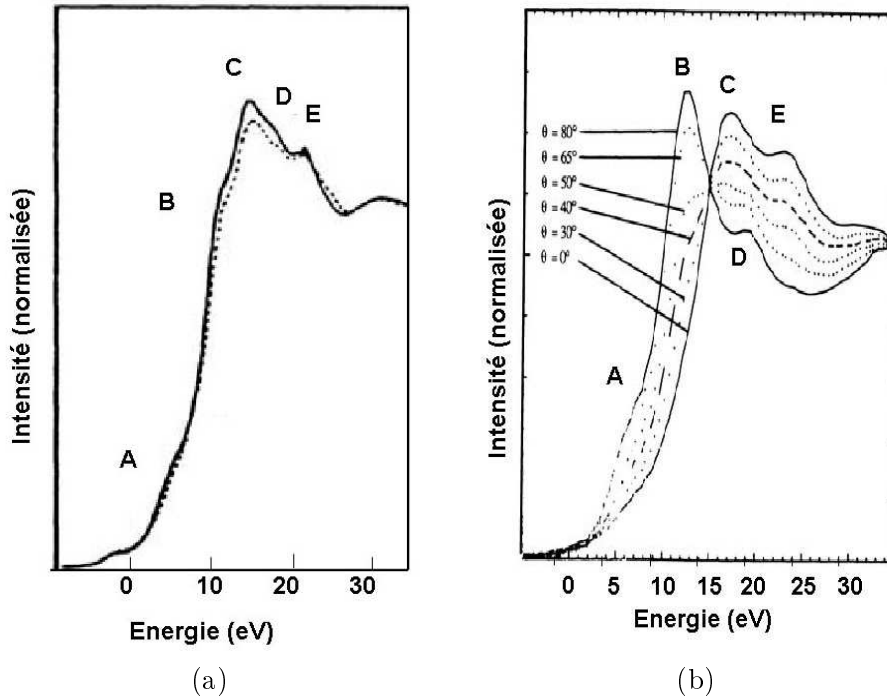


FIG. 5.4 – **Absorption de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$** . (a) : Kosugi et al. [78], A :  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^{10}\underline{L}$ , B :  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^9$ , C :  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^{10}\underline{L}$ , D : non attribué, E :  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^9$ , (b) : Tolentino et al. [119], A :  $4p_\pi$ – ligands distants, B :  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^{10}\underline{L}$ , C :  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^{10}\underline{L}$ , D :  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^9$ , E :  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^9$ .

Des études précédentes ont révélé que l'état fondamental de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  à température ambiante n'était bien représenté que par une combinaison linéaire de deux états [10, 119, 78, 39] : l'état nominal  $3d^9$  et l'état de transfert de charge  $3d^{10}\underline{L}$ . Le transfert de charge est la première excitation du cuprate LSCO non dopé à travers le gap. Afin de conserver le plus grand parallélisme possible entre les cuprates et les nickelates, la configuration électronique  $3d^{10}\underline{L}^2$  n'est pas prise en compte dans les nickelates. Son poids est de toute façon faible comparé à celui de la configuration  $3d^9\underline{L}$ .

Chacune de ces deux configurations, nominale et de transfert de charge, distantes de 6–7 eV [10], donne naissance à deux excitations correspondant à des symétries différentes. Dans les plans carrés infinis  $\text{CuO}_2$ , deux types de recouvrements sont possibles pour Cu :  $\pi$  avec les ions  $\text{O}_z$  (ion O hors plan) et  $\sigma$  avec les ions  $\text{O}_{xy}$  (ions O coplanaires avec les ions Cu formant les plans  $\text{CuO}_2$ ). Cet éclatement de configurations électroniques est caractéristique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en coordination planaire [78].

Par la suite, je parle d'hybridation  $\sigma$  ou  $\pi$  pour les liaisons Cu–O. Je me place exclusivement dans le référentiel des plans  $\text{CuO}_2$ . Les liaisons  $\sigma$  indiquent les liaisons entre les orbitales du Cu et les ions  $\text{O}_{xy}$  des plans  $\text{CuO}_2$  tandis que les liaisons  $\pi$  mettent en jeu toutes les orbitales hors plan. Je ne parlerai pas de liaisons  $\sigma$  selon l'axe  $c$ .

Dans la littérature, deux interprétations des courbes XANES de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  s'opposent : celles de N. Kosugi et collaborateurs [78] et de H. Tolentino et collaborateurs [119]. Elles sont résumées figure 5.4. Les deux équipes ont attribué quatre des cinq pics à des transitions précises ce qui représente une simplification importante tant les caractéristiques observées résultent de processus divers. Les positions et les intensités relatives des transitions repérées par les lettres A à E informent sur l'environnement local et la structure électronique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  excité au seuil K.

Les mesures de N. Kosugi et al., datant de 1990 ont été effectuées sur des échantillons polycristallins, aucune direction n'est privilégiée. Leurs mesures de l'absorption dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (ligne pleine) et  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  (composé supraconducteur de dopage optimal, ligne pointillée) sont représentées figure 5.4(a). La petite épaule à énergie négative provient de transitions quadripolaires  $1s \rightarrow 3d$ , optiquement interdites. Dans cette étude, l'attribution des pics repose sur la comparaison entre spectres XANES de composés de Cu monovalent, en configuration  $3d^{10}$ , ou divalent, en configuration  $\alpha 3d^9 + \beta 3d^{10}\underline{L}$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients tels que  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$  avec  $|\alpha|^2 \geq |\beta|^2$  dans l'état fondamental. Leur structure est planaire ou linéaire, avec ou sans O hors plan. Par exemple, le spectre XANES de  $\text{Cu}_2\text{O}$  où l'ion Cu est en valence 1 (i.e.  $3d^{10}$ ) et en coordinence linéaire, présente deux pics distincts attribués aux hybridations  $\pi$  et  $\sigma$  respectivement. Etant donné que la bande  $d$  du Cu est complète, le transfert de charge est inexistant dans ce composé.

Pour comparaison cette même étude [78] propose des mesures sur un monocristal de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , dans lequel le Cu est divalent en structure planaire sans O hors plan, avec une polarisation dans le plan et hors plan. Les spectres présentent deux pics à chaque fois. Une polarisation hors plan, parallèle à l'axe  $c$ , permet de sonder les états hybridés le long de cet axe, soit les états d'hybridation  $\pi$ , les deux pics observés sur le spectre correspondant sont attribués aux états hybridés  $4p_\pi$  des configurations  $3d^{10}\underline{L}$  et  $3d^9$  respectivement. L'autre position extrême pour la polarisation, dans les plans  $\text{CuO}_2$ , permet d'accéder aux états hybridés  $\sigma$ . De même, les deux pics du spectre de polarisation parallèle aux liaisons Cu–O sont attribués aux états d'hybridation  $\sigma$ .

Les deux pics « $\pi$ » ont une énergie inférieure à celles des deux pics « $\sigma$ ». Les énergies respectives des excitations  $\pi$  et  $\sigma$  sont compatibles entre tous les spectres. Il s'ensuit donc l'attribution suivante : les pics A et B sont attribués aux transi-

tions  $1s \rightarrow 4p_\pi$  hybridées avec les états  $3d^{10}\underline{L}$  et  $3d^9$  respectivement. Les pics C et E ont, quant à eux, été attribué à  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^{10}\underline{L}$  et  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^9$  respectivement. Le pic D n'est pas attribué dans cette interprétation.

En 1992, H. Tolentino et al. ont mesuré les spectres XANES sur des échantillons monocristallins de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les résultats expérimentaux sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sont reproduits figure 5.4(b) pour différentes orientations de la polarisation,  $\theta=0$  correspond à une polarisation parallèle aux plans  $\text{CuO}_2$ . Le spectre avec une polarisation à  $40^\circ$  rejoint celui d'un échantillon polycristallin (expérience de N. Kosugi). Dans ce travail, le pic A a été attribué de façon sommaire à des états résultant de l'hybridation d'orbitales du Cu avec des orbitales de ligands lointains. Les pics B et C correspondent aux transitions  $1s \rightarrow 4p 3d^{10}\underline{L}$  avec la symétrie  $\pi$  et  $\sigma$  respectivement. Les transitions  $1s \rightarrow 4p 3d^9$  d'abord vers la symétrie  $\pi$  à plus basse énergie puis vers  $\sigma$  sont respectivement repérées par D et E.

Le raisonnement suivi dans ce travail se base sur la dépendance angulaire de la polarisation par rapport aux axes du monocristal. L'orientation de la polarisation ouvre des chemins de transitions déterminés. Une polarisation dans le plan donne accès aux deux transitions de symétrie  $\sigma$  ( $\theta=0^\circ$ ), une polarisation perpendiculaire au plan, aux deux transitions de symétrie  $\pi$  ( $\theta=80^\circ$ ). Les spectres mesurés avec une polarisation entre ces deux positions extrêmes présentent quatre pics dont l'évolution, continue, est visible sur la figure 5.4(b). En conséquence, les excitations B et D, distantes de 7 eV et visibles sur le spectre dont la polarisation est perpendiculaire aux plaquettes  $\text{CuO}_2$  sont attribuées aux transitions vers les états hybridés  $\pi$ ,  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^{10}\underline{L}$  et  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^9$  respectivement, tandis que les excitations C et E, du spectre effectué avec une polarisation dans le plan et distantes de 6 eV, le sont aux transitions vers les états hybridés  $\sigma$ ,  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^{10}\underline{L}$  et  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^9$ , respectivement. L'énergie de transition est calculée avec la règle de Natoli qui relie la position en énergie de la transition antiliante  $1s \rightarrow 4p_\sigma$  aux distances des premiers voisins pour une configuration d'état final donnée [119] :

$$(E_i - E_0)R_i^2 = (E_j - E_0)R_j^2 = cste \quad (5.1)$$

où  $E_0$  est une origine d'énergie cinétique qui peut être trouvée expérimentalement par la position en énergie de la transition  $1s \rightarrow 4p_z$  nonliante observée dans  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  où il n'y a pas d'ions O hors plans ( $\text{O}_z$ ).  $R_i$  et  $R_j$  sont les distances Cu-O (1,89 Å dans le plan et 2,43 Å hors plan pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ),  $E_i$  et  $E_j$  sont les énergies des transitions étudiées.

De plus, il existe une anisotropie de l'état final de l'absorption dépendante elle aussi de l'orientation de la polarisation. L'orbitale pouvant donner naissance à des excitations est  $3d_{x^2-y^2}$ , possédant le trou dans la configuration électronique nominale. Par symétrie, elle se trouve dans le plan  $\text{CuO}_2$  où elle s'hybride fortement

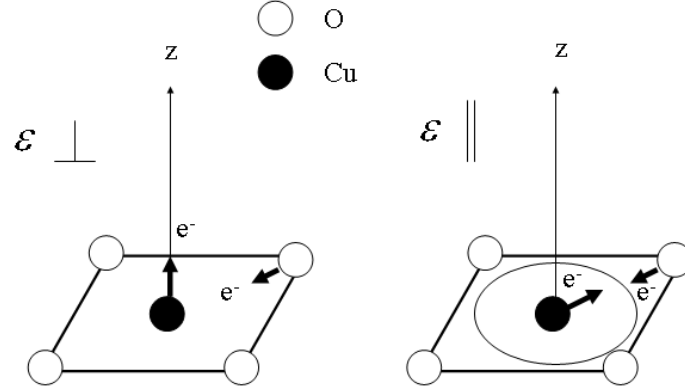


FIG. 5.5 – **Chemins de transition selon l'orientation de la polarisation.** Source [119]  $\epsilon \perp$  aux plans CuO<sub>2</sub> permet à l'électron excité de transiter sur des orbitales hors plan tandis que  $\epsilon \parallel$  lui permet de transiter sur des orbitales dans le plan.

avec les orbitales  $2p_{x,y}$  des ions O<sub>xy</sub> et  $4p_{x,y}$  du Cu. Lors du processus de transfert de charge, un électron des couches  $2p$  d'un ion O<sup>2-</sup> du plan vient la compléter. Une polarisation dans le plan CuO<sub>2</sub> gêne le processus car l'électron excité transite lui aussi dans le plan, tandis qu'une polarisation perpendiculaire à ce plan ne le gêne plus. En outre, la configuration  $3d^{10}\underline{L}$  est plus propice que  $3d^9$  à l'écrantage du potentiel électron-trou généré par l'excitation du photoélectron grâce à son électron supplémentaire. Il en résulte que la proportion respective des deux états  $3d^9$  et  $3d^{10}\underline{L}$  change en fonction de l'orientation de la polarisation. Le poids de la configuration  $3d^{10}\underline{L}$  est plus important pour une orientation de la polarisation parallèle à l'axe  $c$  que pour l'orientation dans les plans CuO<sub>2</sub>, cf figure 5.5. Ceci est spécifique aux cuprates car lié à l'existence d'un chemin de transfert de charge unique et non dégénéré, cette anisotropie est inexistante dans les nickelates dont les deux trous sur les orbitales  $d$  appartiennent respectivement aux orbitales  $3d_{3z^2-r^2}$  et  $3d_{x^2-y^2}$ . Ces deux orbitales ont une symétrie différente et de fait, un chemin de transition est toujours accessible pour l'électron excité. Si la polarisation est dans le plan, ce dernier transite vers l'orbitale hors plan  $3d_{3z^2-r^2}$  et si, au contraire, la polarisation se trouve selon l'axe  $c$ , l'électron transite vers l'orbitale dans le plan  $3d_{x^2-y^2}$ .

En conclusion, seule l'attribution du pic C est la même dans les deux interprétations du spectre XANES, il y a conflit sur toutes les autres, comme indiqué tableau 5.1. Dans la suite, nous nous baserons sur le travail de H. Tolentino et al. pour l'interprétation de nos mesures. Ce choix a été motivé par les mesures polarisées de Tolentino et al.. De plus, des calculs préliminaires effectués par M. Calandra, M. Taguchi et A. Kotani tendent à corroborer cette dernière interprétation.

Référence \ Pic	A	B	C	D	E
Kosugi et al. [78]	$4p_{\pi}3d^{10}\underline{L}$	$4p_{\pi}3d^9$	$4p_{\sigma}3d^{10}\underline{L}$	non attribué	$4p_{\sigma}3d^9$
Tolentino et al. [119]	$4p_{\pi}$ -O distants	$4p_{\pi}3d^{10}\underline{L}$	$4p_{\sigma}3d^{10}\underline{L}$	$4p_{\pi}3d^9$	$4p_{\sigma}3d^9$

TAB. 5.1 – Attribution des pics dans l'absorption de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 

### 5.3.2 Mesures d'absorption sur $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Les structures des deux études de H. Tolentino et al. et de N. Kosugi et al. se retrouvent sur nos mesures XANES de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et son parent dopé au Sr à  $x=0,07$ , figure 5.6. La polarisation  $\epsilon$  fait soit un angle de  $15^\circ$  avec l'axe  $c$  soit un angle de  $45^\circ$ . Les courbes mesurées avec la polarisation à  $15^\circ$  de l'axe  $c$  présentent les caractéristiques des courbes d'absorption pour lesquelles la polarisation est parallèle à l'axe  $c$ . Les courbes mesurées avec la polarisation à  $45^\circ$  de l'axe  $c$  présentent les structures caractéristiques des deux directions car, les composantes de la polarisation sur l'axe  $c$  et dans le plan sont égales. Le pic X est attribué à des transitions majoritairement quadripolaires,  $3d \rightarrow 1s$ . Le pic est d'autant plus intense que  $\epsilon$  possède un composante dans le plan. Le seul trou des couches  $d$  se trouve dans les plans  $\text{CuO}_2$  et la polarisation fait transiter les électrons vers cet état vide si et seulement si elle possède une composante dans ces plans. Pour les structures dipolaires repérées avec des lettres de A à E, nous nous sommes conformés à l'interprétation de H. Tolentino et al.. La transition B à 8992 eV est attribuée à  $1s \rightarrow 4p_{\pi}3d^{10}\underline{L}$ , la transition C à 8895 eV l'est à  $1s \rightarrow 4p_{\sigma}3d^{10}\underline{L}$ . Les structures D et E représentent les transitions  $1s \rightarrow 4p_{\pi}3d^9$  à 8998 eV et  $1s \rightarrow 4p_{\sigma}3d^9$  à 9001,6 eV respectivement.

Les attributions des structures à ces transitions ont été reportées sur le spectre XANES de  $\text{La}_{1,93}\text{Sr}_{0,07}\text{CuO}_4$ . Le faible dopage, suffisant pour induire une transition isolant-métal dans le système LSCO, change peu la forme des spectres avec la polarisation selon l'axe  $c$  mais change celle des spectres avec la polarisation dans le plan.

La structure repérée par A est très peu discutée dans l'interprétation de H. Tolentino et al. [119], elle est simplement attribuée à une transition entre la couche  $1s$  et des états  $4p$  hybridés  $\pi$  avec des ligands lointains. Elle ne forme qu'une épaule sur les spectres avec la polarisation à  $15^\circ$  de l'axe  $c$  et s'intensifie lorsque la composante de la polarisation dans les plans  $\text{CuO}_2$  augmente. Elle est par ailleurs plus intense pour le cuprate non dopé que pour le cuprate dopé. Nous pensons qu'elle pourrait être liée à des hybridations indirectes selon l'axe  $c$  entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les ions  $\text{La}^{3+}$  via les ions  $\text{O}_z^{2-}$ . Le dopage au Sr perturbe ces hybridations par l'apport de trous dans la structure cristalline. De plus, les bandes d'énergie de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$  sont différentes de celles de  $\text{La}^{3+}$ .

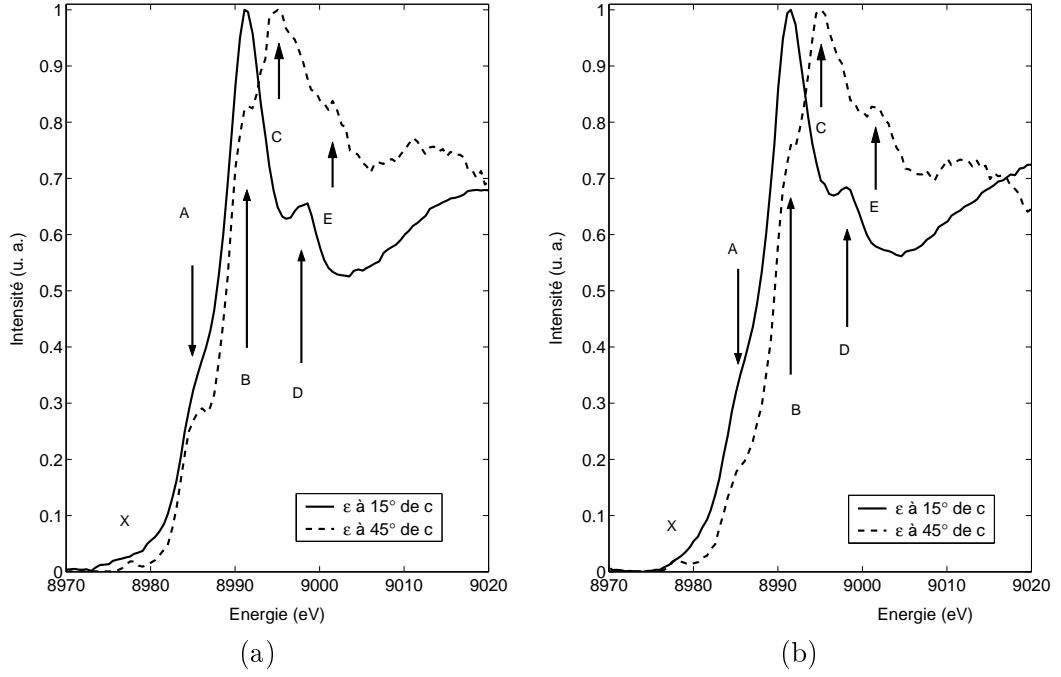


FIG. 5.6 – (a) : XAS sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ligne pleine :  $\epsilon$  fait un angle de  $15^\circ$  avec l'axe [001] ; ligne tirée :  $\epsilon$  fait un angle de  $45^\circ$  avec l'axe [001]. X : transitions quadripolaires  $1s \rightarrow 3d$ , A :  $4p_\pi\text{-O}$  distants, B :  $4p_\pi 3d^{10}\underline{L}$ , C :  $4p_\sigma 3d^{10}\underline{L}$ , D :  $4p_\pi 3d^9$ , E :  $4p_\sigma 3d^9$ , (b) : XAS sur  $\text{La}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ , idem que figure (a), même attributions.

Nous avons effectué des mesures RIXS à l'énergie incidente de la transition B ( $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^{10}\underline{L}$ ). En effet, la polarisation perpendiculaire au plans  $\text{CuO}_2$  et le moment de transfert orienté selon [100] sont les conditions les plus favorables pour sonder des excitations liées au transfert de charge.

### 5.3.3 Spectre XANES sur $\text{La}_2\text{NiO}_4$

L'état fondamental du nickelate non dopé fait intervenir une combinaison linéaire des états nominal  $3d^8$  et de transfert de charge  $3d^9\underline{L}$  [119]. En configuration  $3d^8$ , chacune des orbitales  $3d_{3x^2-y^2}$  et  $3d_{x^2-y^2}$  de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  présente un trou. Chaque  $\text{Ni}^{2+}$  présente un spin  $S = 1$ . Ces derniers s'ordonnent en réseau bidimensionnel AF à l'image des spins  $\frac{1}{2}$  des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les cuprates. Contrairement à  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , il n'y a pas d'anisotropie liée à la polarisation car les deux orbitales ont une symétrie différente, la première hors plan et la seconde dans le plan. Quelle que soit l'orientation de la polarisation, un des deux chemins reste ouvert pour l'électron provenant du transfert de charge. Dans les deux cas, la configuration  $3d^9\underline{L}$  est dominante sur  $3d^8$ .

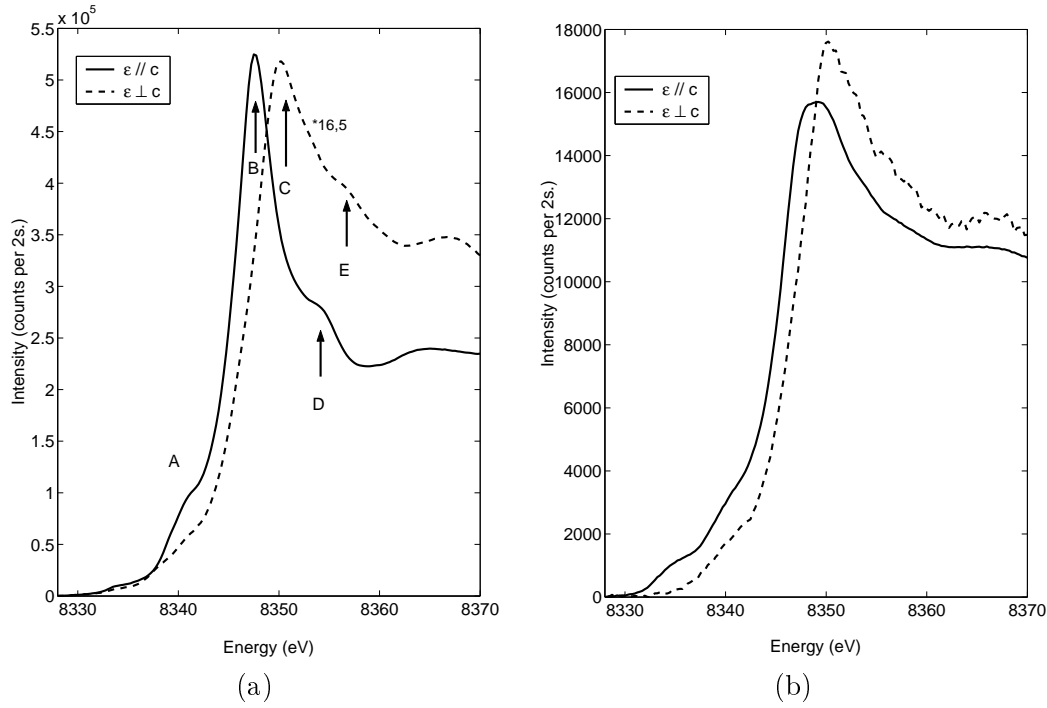


FIG. 5.7 – XAS sur  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.10}\text{NiO}_4$  dans et hors plan. Ligne pleine :  $\epsilon \parallel c$ , ligne pointillée :  $\epsilon \perp c$ . A :  $1s \rightarrow$  orbitales hors plan ; B :  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^9 \underline{L}$  ; C :  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^9 \underline{L}$  ; D :  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^8$  ; E :  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^8$ .

Le raisonnement de H. Tolentino et al. sur les courbes XANES de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est aussi valable pour  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . La polarisation hors du plan (parallèle à l'axe  $c$ , ligne pleine figure 5.7(a)) ouvre les chemins de transition hybridés  $\pi$  et la polarisation dans le plan (ligne tiretée), ceux hybridés  $\sigma$ . Comme dans les cuprates et pour les mêmes raisons, les transitions vers les états hybridés  $\pi$  sont à plus basse énergie que leur congénères hybridés  $\sigma$  pour une même configuration électronique. Les travaux précédents [119] permettent les attributions suivantes (par analogie aux cuprates) : le pic B à 8347,6 eV est attribué à la transition  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^9 \underline{L}$ , le pic C à 8350,3 eV l'est à celle de  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^9 \underline{L}$ , les pics D (8354,5 eV) et E (8356,8 eV) à celles de  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^8$  et  $1s \rightarrow 4p_\sigma 3d^8$ , respectivement. Le pic A a le même comportement que la structure équivalente chez les cuprates : il dépend lui aussi de la polarisation et est plus intense lorsque la polarisation est hors plan que dans le plan. Cela renforce encore l'idée que ce sont les orbitales hors plan qui sont impliquées dans cette transition. Les différences en énergie des configurations nominales et de transfert de charge sont de 6,9 eV et 6,5 eV respectivement pour les symétries  $\pi$  et  $\sigma$  à comparer avec 5,8 eV et 6,6 eV pour les transitions correspon-



dantes dans les cuprates. D'après la règle de Natoli, équation 5.1, les différences en énergie dépendent du rapport des distances entre les ions de transition et les ions  $O^{2-}$  dans et hors plan. Pour les cuprates, où l'octaèdre de coordination est très allongé selon l'axe  $c$ , le rapport des symétries  $\pi$  et  $\sigma$  est plus petit que pour les nickelates.

Les spectres XANES d'un nickelate dopé à 5%, figure 5.7(b), présentent des structures moins marquées que celles de  $La_2NiO_4$ . Les pics attribués aux transitions hybridées avec les orbitales  $3d^8$  du Ni sont moins visibles. Le Sr cède un électron de moins que le La et dope le matériau avec des trous. Il est maintenant communément accepté que les trous se concentrent dans les plans infinis  $NiO_2$ . De la même façon que dans les cuprates, la substitution d'ions  $La^{3+}$  et  $Sr^{2+}$  augmente le désordre selon l'axe  $c$  et rend les hybridations entre les ions plus complexes.

Les spectres XANES changent peu de forme entre les directions dans les plans et parallèle à l'axe  $c$ , contrairement aux cuprates. La différence majeure est celle due aux différences de distance interatomique et donc aux maximums d'intensité.

## 5.4 $La_2CuO_4$

### 5.4.1 Mesures

L'étude en énergie à basse résolution ( $\Delta E=1,2$  eV), présentée figure 5.8(a), n'a été menée qu'avec la polarisation dans les plans  $CuO_2$  et le moment de transfert  $\mathbf{q}$  parallèle à l'axe  $c$ . La polarisation fait un angle de  $33^\circ$  avec l'axe  $[100]$ . La fluorescence de la bande de valence est visible à partir de 7 eV de perte d'énergie sur les spectres d'énergies incidentes les plus faibles (8978,2 eV, 8985 eV, 8989,2 eV). Une structure large de près de 4 eV centrée à 4 eV de perte d'énergie à 8985 eV d'énergie incidente est visible. Elle évolue vers les pertes d'énergie plus élevée avec l'augmentation de l'énergie incidente de façon cohérente avec le comportement d'une structure de fluorescence. Nous avons effectué des mesures à haute résolution à une énergie incidente de 8992 eV correspondant à la transition  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^{10}\underline{L}$  dont la courbe est repérée par les cercles ouverts figure 5.8(a).

Les mesures présentées figure 5.8(b) ont été réalisées avec une résolution de 300 meV FWHM. L'angle de la polarisation avec l'axe  $[100]$  dans ces mesures varie de  $31,3^\circ$  pour un moment de transfert  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 9,36]$  à  $34,7^\circ$  pour  $\mathbf{q}=[0\ 0\ 8,86]$  de haut en bas sur la figure 5.8(b). La structure principale pourrait être constituée de plusieurs structures. L'ensemble ne présente pas de dispersion. Des évolutions dans leurs intensités relatives sont observables par les légères différences de forme de la structure principale. Ces mesures sont données à titre de comparaison à celles se rapportant à la polarisation hors plan.

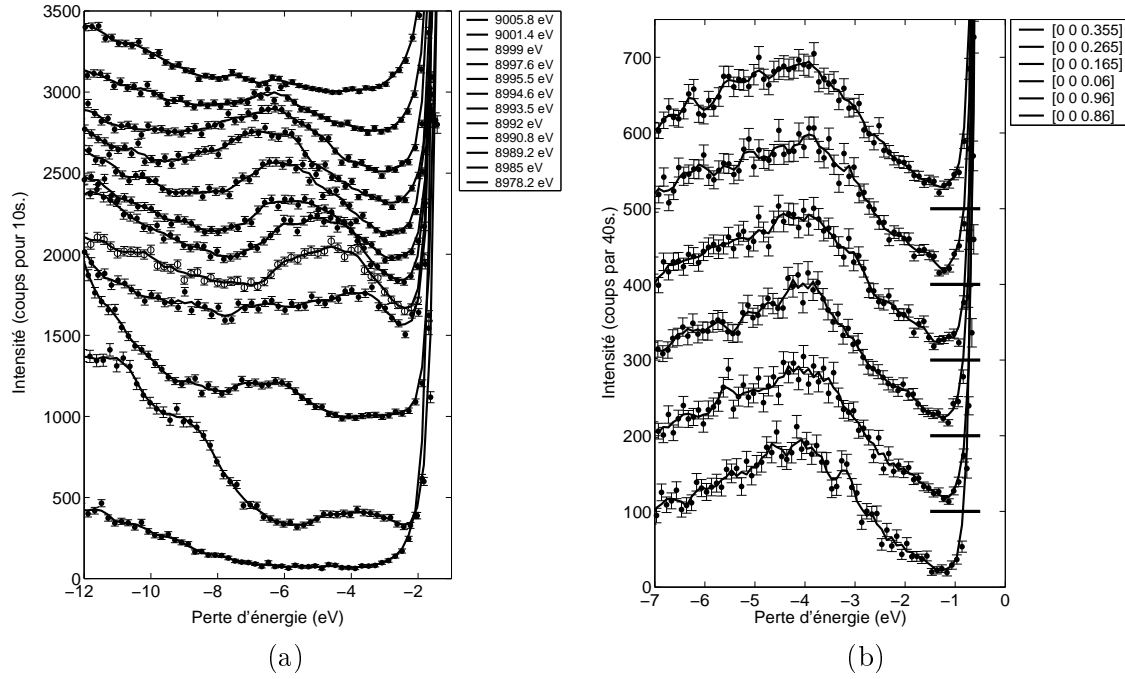


FIG. 5.8 – (a) : Etude en énergie  $\epsilon \parallel$  à  $[100]$ . Mesures basses résolution  $\Delta E=1,2$  eV FWHM, les spectres sont présentés par énergie d'incidence croissante de bas en haut. La courbe en cercles ouverts a été effectuée à une énergie incidente de 8992 eV. (b) : Dispersion haute dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\epsilon \parallel$  à  $[001]$ . Mesures hautes résolution  $\Delta E \sim 300$  meV FWHM, l'énergie incidente est de 8992 eV. Aucune dispersion n'est visible.

Les mesures des figures 5.8(a) et 5.9, ainsi que celles présentées dans ce chapitre mettent particulièrement en lumière l'apport, déjà évident dans les mesures présentées sur les monoxydes dans le chapitre 4, du gain de résolution pour les mesures RIXS effectuées durant cette thèse. Le panneau (a) de la figure 5.8, à basse résolution ( $\Delta E=1,2$  eV) permet juste de détecter des groupes de structures proches les uns des autres, comme par exemple les excitations de transfert de charges composées de plusieurs structures, larges de plusieurs eV et d'obtenir un comportement global et grossier des résonances soit en énergie soit en dispersion (comme présenté sur  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ). Les mesures des figures 5.8(b) et 5.9 ont, elles, été faites à haute résolution ( $\Delta E=300$  meV) et permettent, sur un des groupes de structures, d'analyser plus finement les constituants des structures. La haute résolution permet d'observer des détails et des excitations étroites invisibles par ailleurs. Elle autorise particulièrement des études en dispersion sur une excitation donnée et non plus sur un groupe de structures.

Figure 5.9, une dispersion dans une demie BZ a été réalisée avec le moment de transfert  $\mathbf{q}$  dans le plan, selon l'axe  $[100]$ . Aucune mesure à basse résolution

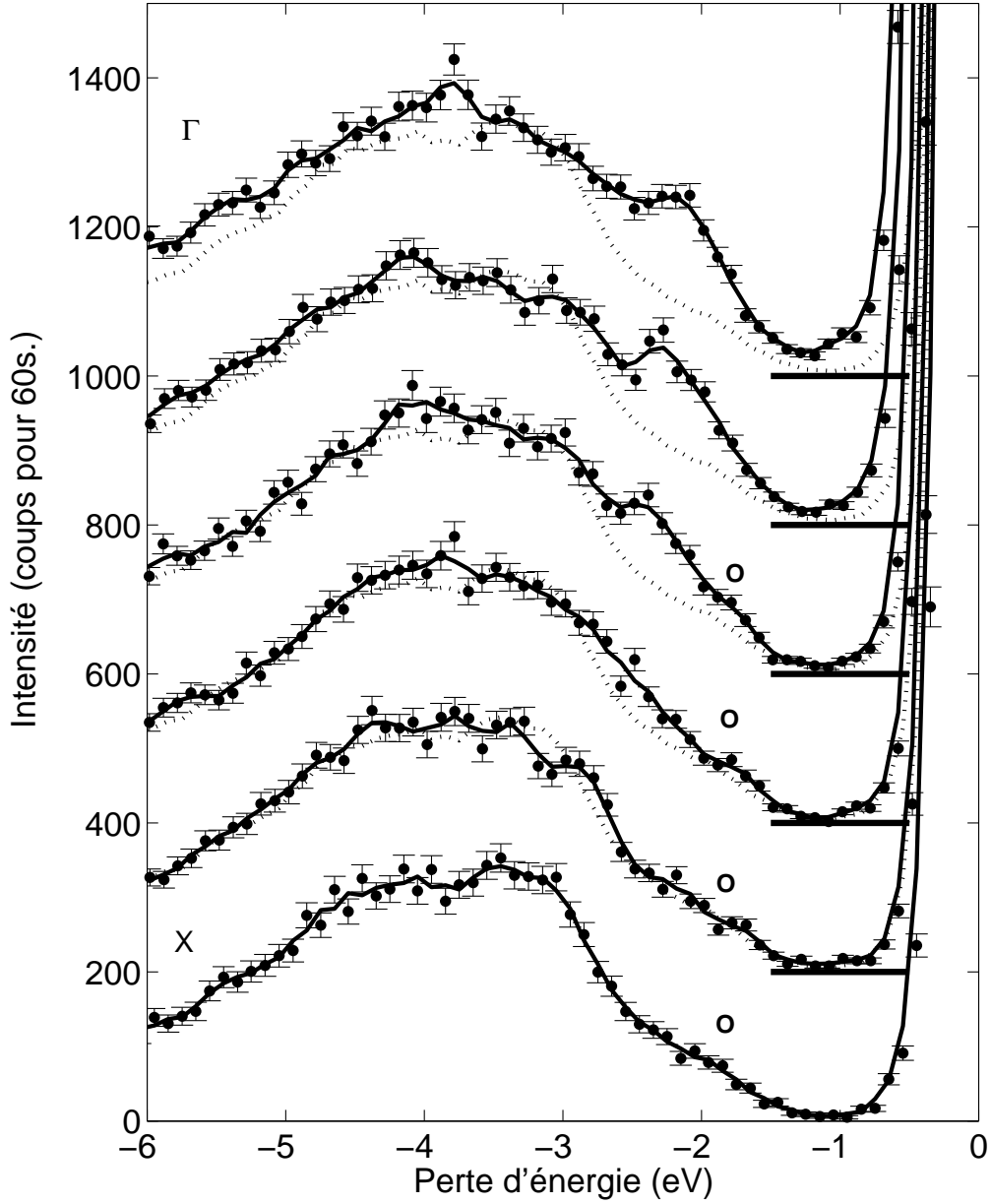


FIG. 5.9 – **Dispersion dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\epsilon \parallel c$ .** Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté, les lignes de base sont représentées pour chaque spectre. De bas en haut, le bord de zone ( $X$ ) au centre de zone ( $\Gamma$ ). Une structure à 2,2 eV de perte d'énergie disperse vers les hautes pertes d'énergie du centre vers le bord de zone, son intensité, maximale en centre de zone diminue jusqu'à être nulle en bord de zone. Les cercles ouverts localiseraient des excitations de champ cristallin (voir texte pour détails).

n'était nécessaire dans cette direction considérant que pour une étude complète la transition  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^{10}\underline{L}$ , l'énergie incidente de 8992 eV devait être conservée. Le moment de transfert varie de  $[4,5 \ 0 \ 0] \equiv X$  à  $[5 \ 0 \ 0] \equiv \Gamma$  de bas en haut. La polarisation fait un angle de  $25^\circ$  en centre de zone ( $\Gamma$ ) et  $35^\circ$  en bord de zone ( $X$ ) avec l'axe  $c$ .

Le spectre de bord de zone moyenné sur trois points (chaque point est la moyenne du point de mesure, du précédent et du suivant) a été superposé en ligne pointillée sur tous les autres points de mesure dans la BZ afin de mettre en évidence le comportement de l'excitation la plus faible en perte d'énergie comme expliqué par la suite. Aucune structure inélastique n'est présente entre la ligne élastique (perte d'énergie nulle) et 2 eV de perte d'énergie. Cette observation confirme les mesures optiques du gap [120] dans ce composé. Ce dernier est de type transfert de charge. La structure inélastique entre 2 et 6 eV de perte d'énergie pourrait être composée de plusieurs pics comme le laissent entrevoir les spectres de la figure 5.9. Néanmoins, le gain de résolution permet de déterminer une excitation à 2,2 eV de perte d'énergie sur les spectres proches du centre de BZ. D'autres sont visibles vers 3 et 4 eV. Le pic à 2,2 eV disperse à plus haute énergie lorsque le moment de transfert augmente du centre vers le bord de la BZ. Parallèlement, l'intensité du pic décroît et devient invisible en bord de zone. Les spectres proches du bord de zone pour lesquels le pic à 2,2 eV est invisible présentent une épaule se détachant vers 2 eV repérée par les cercles ouverts sur la figure 5.9. Nous l'avons interprétée comme une excitation de champ cristallin en accord avec G. Ghiringhelli et al. [44] et de la même façon que dans CuO où une structure semblable a été observée.

#### 5.4.2 Discussion

Afin de rendre compte de l'évolution du pic à 2,2 eV de perte d'énergie dans la BZ, la figure 5.10(a) propose une soustraction des spectres moyennés sur trois points pris au point de mesure (lignes pleines de la figure 5.9) et en bord de zone (lignes pointillées). Ces différences montrent, à la fois, la dispersion observée dans nos mesures RIXS et la variation d'intensité de cette excitation centrée à 2,2 eV de perte d'énergie. Elle est la première à travers le gap et a été interprétée comme un exciton de transfert de charge en accord avec la nature du gap de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . La dispersion de cet exciton est calculée en ajustant les spectres de différence avec une gaussienne. Le gain de résolution par rapport à l'étude précédente de Kim et al. [76] (300 meV au lieu de 400 meV) apporte un nouvel éclairage sur les excitations basse énergie de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Et, la comparaison, figure 5.10(b), entre notre dispersion (cercles) et celle de Y. Kim et al. [76] (triangles) montre clairement le désaccord des deux séries de mesures. D'après nos mesures, l'excitation disperse moins et possède une forme nettement différente de celle précédemment trouvée

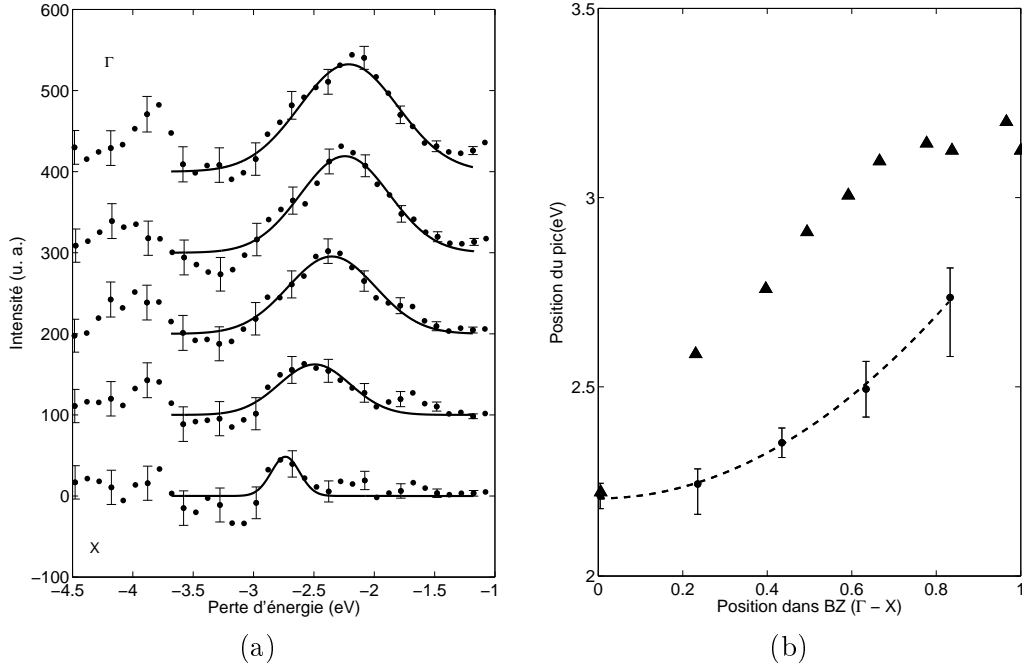


FIG. 5.10 – **(a) : ajustement des spectres soustraits**, le spectre de bord de zone  $X$  est considéré comme un bruit de fond pour cette structure particulière puisque son intensité y est nulle. De bas en haut : du bord de zone vers le centre. **(b) : Comparaison des dispersions Kim et al. et de nos mesures**. Mesures de Kim et al. (triangles) et les résultats de ce travail (cercles). Le désaccord porte à la fois sur l'intervalle et la forme de la dispersion (voir texte pour plus de détails).

dans leur étude. D'après nos résultats, elle est de forme quadratique :  $\mathcal{C}q^2 + E_{k0}$ , où  $E_{k0}$  est l'énergie de l'exciton en centre de zone, et  $\mathcal{C}$ , le coefficient quadratique, est exprimé en  $\text{\AA}^2 \cdot \text{eV}$  (unité différente de celle de la figure 5.10(b) sur laquelle  $\mathbf{q}$  est en unité de demi-zone de Brillouin).

Pour un exciton de Wannier-Mott, il est possible, dans un traitement semi-classique utilisé pour trouver la forme des niveaux d'impureté dans les semi-conducteurs, d'exprimer simplement son extension spatiale  $a_{ex}$  en fonction de la constante diélectrique  $\varepsilon_0$  et la masse effective réduite  $m^*$  des porteurs de charge [9].

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (5.2)$$

avec  $m_e^*$  et  $m_h^*$ , la masse effective des électrons et des trous respectivement. L'extension spatiale de l'exciton s'exprime comme :

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2}{m^*(e^2/\varepsilon_0)} = \varepsilon_0 \frac{m_e}{m^*} a_0 \quad (5.3)$$

avec  $a_0$  le rayon de Bohr  $\sim 0,53$  Å.

L'ajustement de la dispersion de l'exciton donne comme valeur pour les coefficients :

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= 1,11 \pm 0,01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2 \\ E_{k0} &= 2,20 \pm 0,03 \text{ eV} \end{aligned}$$

Avec

$$\mathcal{C} = \frac{\hbar^2}{2(m_e^* + m_h^*)}, \quad (5.4)$$

il s'ensuit :

$$m_e^* + m_h^* = 3,44m_e \pm 0,03$$

Considérons que la masse effective des trous soit  $m_h^* = 2 m_e^*$  [18], la masse effective  $m^*$  est égale à  $0,765m_e \pm 0,007$ .

Une interprétation possible de ce pic dispersif est proposée by F. C. Zhang et K. K. Ng [130] dans leur article de 1998 où ils calculent des dispersions dans les plans CuO<sub>2</sub> des cuprates, voir figure 5.11.

Ils utilisent pour cela un modèle qui suppose l'existence d'un exciton provenant d'une association avec le singulet de Zhang–Rice, illustré sur la figure 5.12. Le réseau AF des ions Cu<sup>2+</sup> dans La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> est représenté en (a), tous les ions Cu<sup>2+</sup> sont supposés être en configuration  $3d^9$  et portent de ce fait un spin symbolisé par une flèche vers le haut pour les spins up et vers le bas pour les spins down. Les ions O<sub>xy</sub><sup>2-</sup> ont leur couche  $2p$  complète et ne portent pas de spin. Lors du transfert de charge, un électron des ions O<sup>2-</sup> de la plaquette transite sur le site Cu, en (b), laisse l'ion d'origine en configuration  $2p^5$  et complète la couche  $3d$  de l'ion Cu<sup>2+</sup>. En configuration  $3d^{10}$ , tous les électrons de l'ion Cu<sup>2+</sup> sont appariés, son spin est donc nul, par contre, les couches  $2p$  de l'O<sub>xy</sub><sup>2-</sup> initialement pleines, possèdent maintenant un trou, donc un spin (égal à  $\frac{1}{2}$ ). Le trou ainsi créé sur les couches  $2p$  est délocalisé sur les quatre ions O<sub>xy</sub> autour du site Cu en configuration  $3d^{10}$ . Par la suite, le spin de ce trou sur les orbitales  $2p$  des ions O<sub>xy</sub> se localise en interagissant avec un spin des ions Cu<sup>2+</sup> voisins en configuration  $3d^9$  afin de former un objet de spin nul, le singulet de Zhang et Rice (ZR). Deux sites voisins ont alors un spin nul dans un environnement AF.

Dans le modèle choisi par F. C. Zhang et K. K. Ng, l'exciton ZR se couple avec le site Cu de spin 0. Il se retrouve alors dans un état excité que les mesures RIXS sur les états  $4p_\pi 3d^{10} \underline{L}$  peuvent sonder. Ainsi, dans ce cas, les deux sites couplés

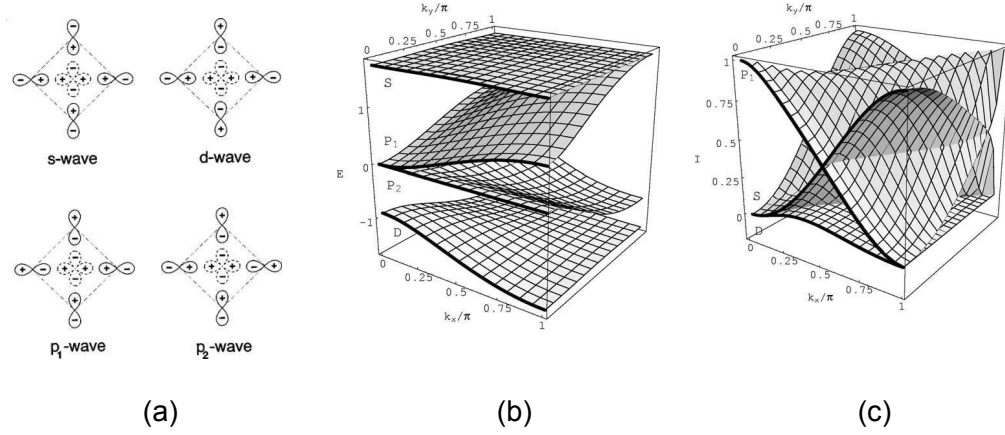


FIG. 5.11 – **Calculs d'excitons dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$**  d'après [130]. (a) : les quatres symétries trouvées, (b) : dispersion dans une zone de Brillouin. Le zéro en énergie est pris pour l'exciton  $p_1$ . (c) : évolution de l'intensité dans la BZ. Seules les intensités des excitons  $p_1$  et  $s$  sont représentées car non nulles.

peuvent se déplacer de concert sans déranger l'ordre AF comme illustré sur la figure 5.12(c). Une dispersion correspondante dans les mesures RIXS devrait être observée.

F. C. Zhang et K. K. Ng prévoient quatre modes de propagation pour cet exciton  $s$ ,  $p_1$ ,  $p_2$  et  $d$ , figure 5.11(a), dont seulement deux ( $s$  et  $p_1$ ) sont visibles dans des mesures EELS (à l'origine de leur travail). Les deux autres sont écartés pour cause de symétrie ou d'intensité nulle. Les panneaux (b) et (c) de la figure 5.11 reprennent la dispersion calculée pour chacun des quatre modes de propagation et l'évolution des intensités à travers une BZ pour les modes  $s$  et  $p_1$ , respectivement. L'un des deux modes actifs en spectroscopie EELS,  $p_1$ , disperse de 0,5 eV vers les hautes énergies en rejoignant le bord de zone. Parallèlement, son intensité maximale en centre de zone devient nulle en bord de zone. Ce comportement correspond exactement à celui du pic visible à 2,2 eV de perte d'énergie en centre de zone dans les plans  $\text{CuO}_2$  de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . L'autre mode actif est de symétrie  $s$  et se trouve à une énergie de 2 eV supérieure à celle du mode  $p_1$ . Il ne disperse pas mais son intensité croît de 0 en centre de zone à son maximum en bord de zone. Bien que nous voyions, dans nos mesures un pic à 4 eV de perte d'énergie (c'est à dire à 2 eV au-dessus de l'exciton de transfert de charge), notre résolution ne

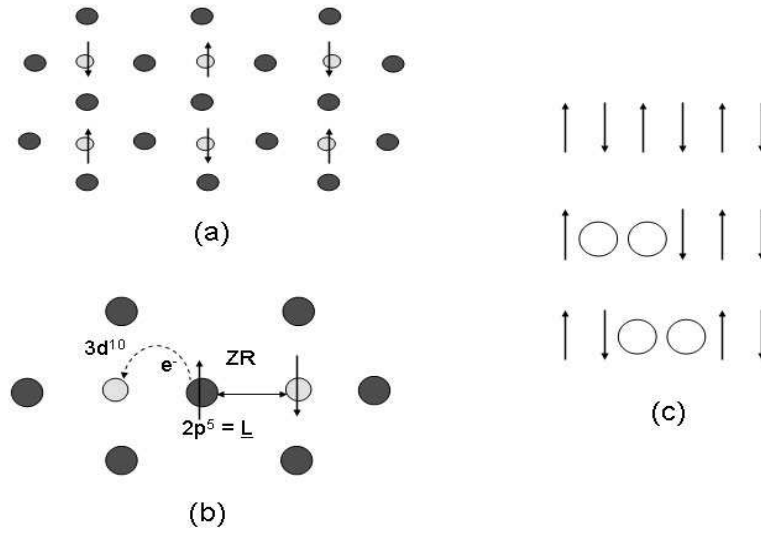


FIG. 5.12 – **Formation et dispersion de l'exciton.** (a) : plan  $\text{CuO}_2$  AF, infini sans transfert de charge (tous les ions sont en configuration  $3d^9$ ). Chaque ion Cu porte un spin  $1/2$ . Un ordre AF longue distance apparaît. Une plaquette est formée par un ion  $\text{Cu}^{2+}$  entouré de quatre ion  $\text{O}^{2-}$ . **b** : mécanisme de création de l'exciton : le transfert de charge entre un ion O et un ion Cu les laisse respectivement en configuration  $2p^5$  et  $3d^{10}$ . L'ion Cu possède alors un spin nul tandis que l'ion O possède un spin  $1/2$ . Ce spin initialement délocalisé sur les quatre ions O de la plaquette se localise sous l'effet d'un des spins des ions Cu voisins en configuration  $3d^9$  et interagit avec lui pour former un singulet de Zhang et Rice (ZR), objet de spin nul. Deux sites de spin nuls se retrouvent donc voisins dans un environnement AF. **c** : déplacement de l'exciton à l'origine de la dispersion mesurée. Les deux sites de spin nul se déplacent ensemble et ne perturbent pas l'ordre AF des plans  $\text{CuO}_2$ .

permet pas de déterminer un comportement global de cette excitation.

Néanmoins, nos mesures ne sont pas directement équivalentes à des mesures EELS, premièrement à cause de leur caractère résonant et deuxièmement parce que des excitations quadripolaires peuvent être observées grâce au moment de transfert élevé utilisé.

Les simulations des spectres RIXS n'en sont qu'à leurs débuts et restent très difficiles à mettre en œuvre (voir chapitre 2). Les calculs de clusters en multi-sites [94] sont limités à quatre sites par la mémoire des ordinateurs actuels. Les calculs ne peuvent donc reproduire que les comportements en bord de BZ ce qui prévient toute simulation fiable d'une dispersion complète.



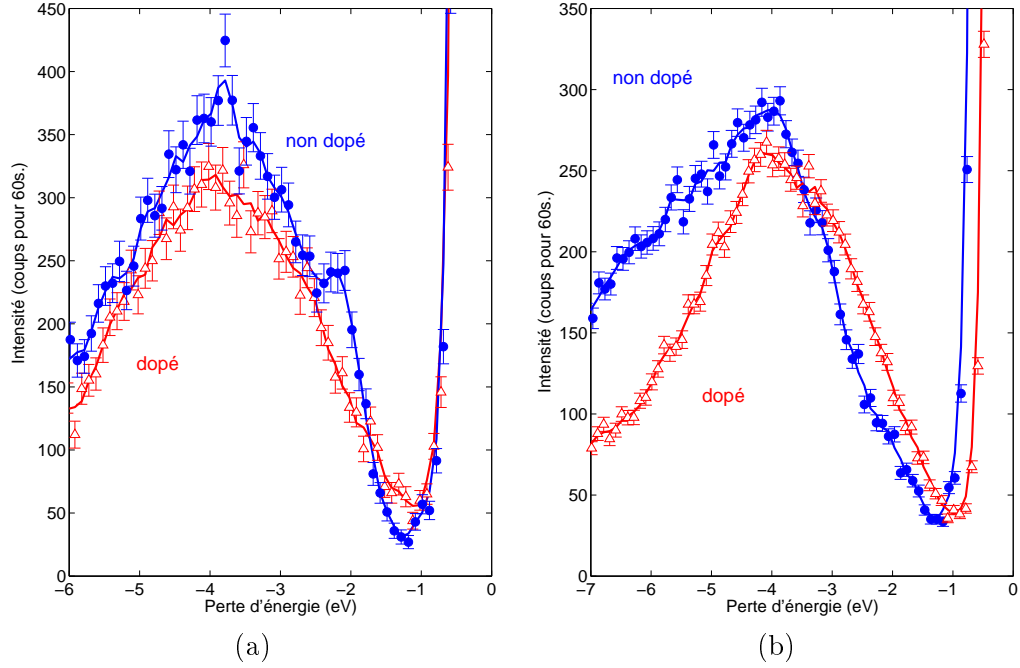


FIG. 5.13 – **Comparaison cuprates non dopé–dopé.** Cercles pleins : spectres cuprate non dopé, triangles ouverts : spectres cuprate dopé. **(a)** :  $q \parallel [100]$  et  $\epsilon \sim \parallel c$ , l'exciton de transfert de charge disparaît avec le dopage, la forme des spectres reste la même. **(b)** :  $q \parallel [001]$  et  $\epsilon \sim \parallel [100]$ . Aucun exciton est visible mais la forme des spectres change avec le dopage.

Par ailleurs, des comparaisons entre les cuprates non dopé et dopé sont riches d'enseignements. Figure 5.13(a), le gap se remplit dans le composé sous dopé faiblement métallique  $\text{La}_{1,93}\text{Sr}_{0,07}\text{CuO}_4$  (triangles) par rapport à son homologue non dopé (cercles). Le pic excitonique observé dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  disparaît dans le cuprate dopé. Les spectres ont été réalisés avec  $\epsilon$  orienté hors des plans  $\text{CuO}_2$  à  $25^\circ$  de l'axe  $c$  et  $\mathbf{q}$  dans le plan selon  $[100]$  en centre de BZ,  $\mathbf{q}=[5\ 0\ 0]$ . Les trous induits par le dopage peuvent écranter cet exciton dans  $\text{La}_{1,93}\text{Sr}_{0,07}\text{CuO}_4$ .

La comparaison des spectres des cuprates dopé (triangles ouverts) et non dopé (cercles pleins) est moins immédiate dans l'autre direction,  $\epsilon$  dans les plans  $\text{CuO}_2$  et  $\mathbf{q}$  selon l'axe  $c$ , figure 5.13(b). Etant donné qu'aucune dispersion n'est visible dans cette direction que ce soit sur le cuprate non dopé ou dopé, nous avons sommé tous les points de mesure sur la BZ.

La forme des spectres avec  $\epsilon$  orienté selon  $[100]$  est totalement transformée par le dopage. A partir de 5 eV de perte d'énergie, la décroissance de la structure principale du spectre non dopé est moins rapide que celle du cuprate dopé. Ce dernier présente en outre des états à perte d'énergie faible que ne possède pas le

composé non dopé. Lorsque  $\mathbf{q}$  est orienté selon l'axe  $c$ , les ligands hors plan des ions  $\text{O}_{xy}^{2-}$  interviennent dans les hybridations sondées, à savoir les ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  dans les cuprates dopés. Le nombre de substitutions d'ions La par des ions Sr est trop faible pour rendre compte à lui seul d'un effet aussi drastique et ces nouveaux états proviennent peut-être aussi d'hybridations indirectes entre les ions Cu et La ou Sr via les ions  $\text{O}_z^{2-}$ .

Aucun calcul de bande n'est disponible pour les cuprates dopés. En plus des difficultés des cuprates non dopés, ils cumulent le problème de la maille à considérer afin que toutes les propriétés de périodicité soient reproduites. Le nombre de bandes à prendre en compte pour chaque atome fait que les calculs deviennent vite ingérables.

## 5.5 $\text{La}_2\text{NiO}_4$

### 5.5.1 Mesures

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude en énergie à basse résolution ( $\Delta E=1,2$  eV) afin de déterminer l'évolution des structures inélastiques à travers le seuil d'absorption, cf. figure 5.14(a). Elles ont été réalisées avec le moment de transfert  $\mathbf{q}$  orienté selon  $[100]$  et égal à  $\sim[4,7 \ 0 \ 0]$ , la polarisation fait un angle de  $26,44^\circ$  avec l'axe  $c$ . Tous les points d'énergie représentés sont proches du maximum d'absorption de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  pour la configuration de l'échantillon, soit le pic B de la figure 5.7 représentant la transition  $1s \rightarrow 4p_\pi 3d^9 \underline{L}$ . Les spectres pris à d'autres énergies incidentes ne montraient pas de structures inélastiques aussi intenses.

Au travers du seuil d'absorption, la forme des structures inélastiques varie ainsi que leur maximum, un gap de l'ordre de 3 eV est clairement identifiable entre le pic élastique et les premières structures, des mesures à plus hautes résolution sont nécessaires pour le confirmer. Sur le spectre d'énergie incidente 8348 eV (cercles ouverts de la figure 5.14(a)), impliquant  $4p_\pi 3d^9 \underline{L}$  comme état intermédiaire des mesures, une très faible excitation est visible vers 3,5 eV de perte d'énergie repérée par une flèche, première excitation à travers le gap. Sa position rappelle celle de l'exciton de transfert de charge dans le cuprate. Nous avons donc décidé de réaliser une dispersion dans une zone de Brillouin à cette énergie.

Une dispersion à basse résolution a d'abord été effectuée, figure 5.14(b). Il est possible de faire l'hypothèse d'une excitation mais une meilleure résolution manque afin de déterminer si le pic observé sur le spectre de 8348 eV est dû à la statistique de l'expérience ou pas. Le temps de comptage et la statistique ne permettent pas de conclure sur ces mesures à basse résolution. Nous avons donc

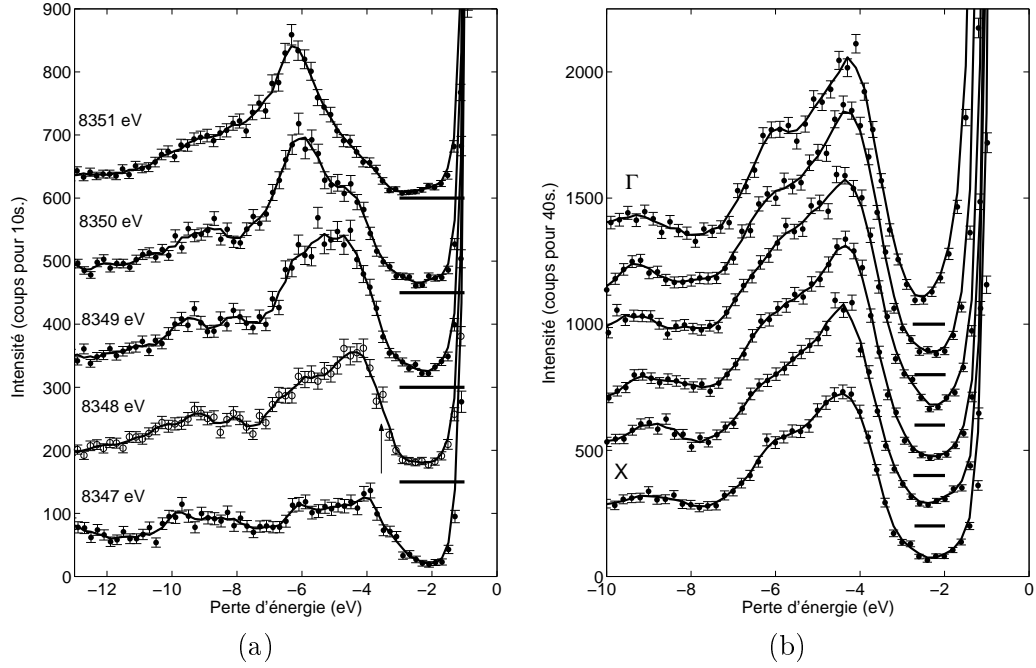


FIG. 5.14 – Mesures sur  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  à basse résolution ( $\Delta E = 1,2$  eV), (a) : étude en énergie, le spectre à cercle ouvert est l'énergie incidente de l'étude en dispersion du panneau (b). Une structure à travers le gap y est visible et repérée par une flèche. (b) : Energie incidente à 8348 eV. Dispersion du bord de zone (X) au centre de zone ( $\Gamma$ ) de bas en haut. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté, une ligne horizontale indique la ligne de base pour chacun.

procédé aux mêmes mesures à haute résolution. L'apport de la haute résolution est manifeste entre les figures 5.14(b) et 5.15. La haute résolution permet de discerner différentes excitations dans la structure inélastique principale.

La dispersion de la figure 5.15 est l'équivalent de celle de la figure 5.9 pour le cuprate. Le moment de transfert  $\mathbf{q}$  est parallèle à  $[100]$ , les points de mesures dans la BZ allant de  $\mathbf{q}=[4,5\ 0\ 0]$  pour le bord de zone à  $\mathbf{q}=[5\ 0\ 0]$  pour le centre. L'orientation de la polarisation  $\epsilon$  varie de  $16,12^\circ$  de l'axe  $c$  en centre de zone et  $30,16^\circ$  en bord de BZ. Le gap d'excitation mesuré en RIXS est de l'ordre de 4 eV ce qui correspond aux mesures optiques déjà effectuées [66]. Il est, comme pour les cuprates, de type transfert de charge dans les nickelates. Bien qu'aucun pic n'émerge de la structure inélastique, une inspection attentive révèle une épaule sur la structure à faible perte d'énergie ( $\sim 3,6$  eV) en centre de BZ qui disparaît en bord de zone. Le spectre de bord de zone, point X, première courbe en bas de la figure, est superposé en ligne pointillée à tous les autres points de mesure afin de mettre en évidence le comportement de l'épaule.

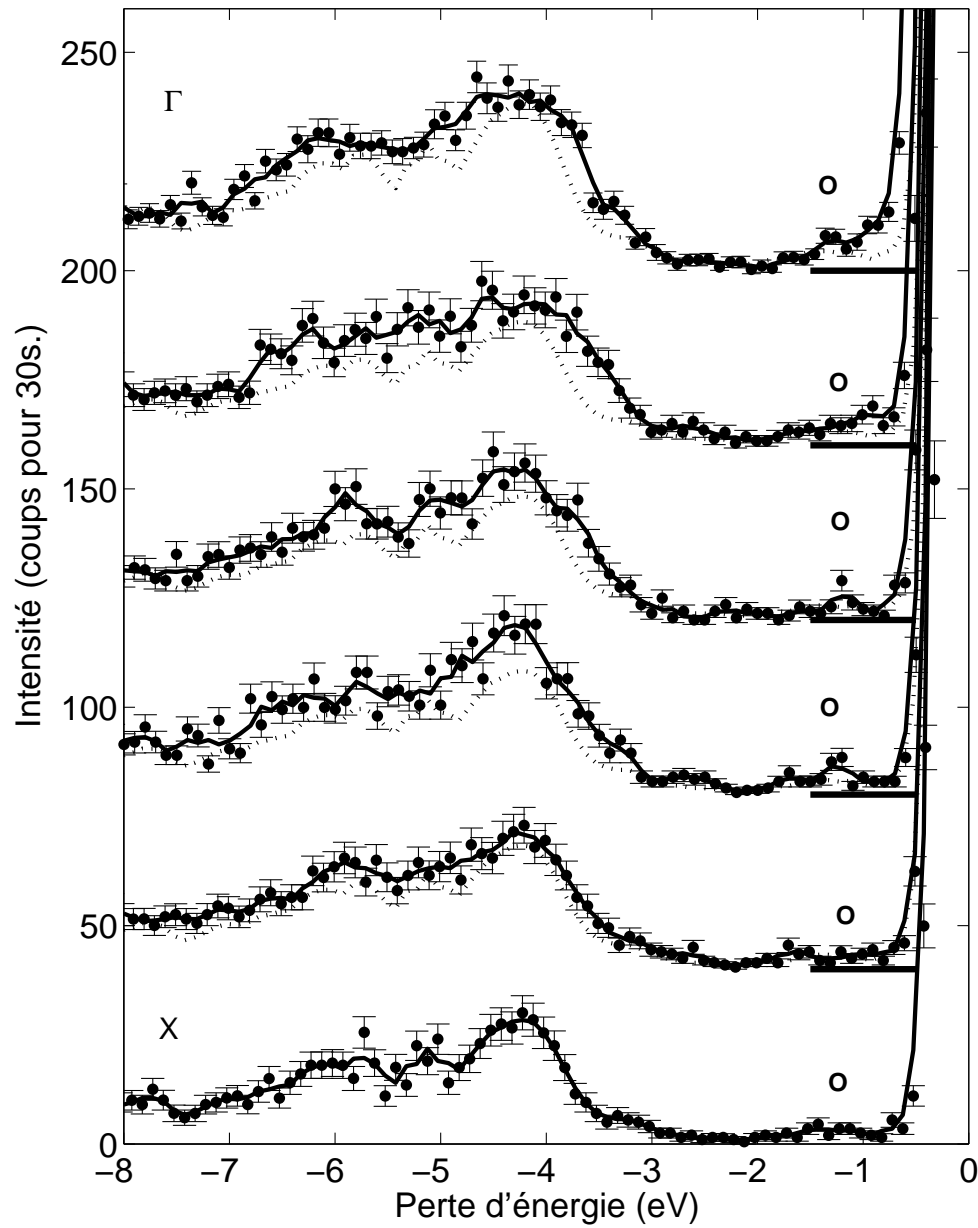


FIG. 5.15 – Dispersion sur  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  à haute résolution  $\Delta E=300$  meV. Dispersion à 8348 eV, une structure à  $\sim 3,6$  eV évolue en intensité de son maximum en centre de zone ( $\Gamma$ ) à une intensité nulle en bord de zone ( $X$ ) mais ne disperse pas en énergie. Les cercles ouverts localiseraient des excitations de champ cristallin (voir texte pour détails).

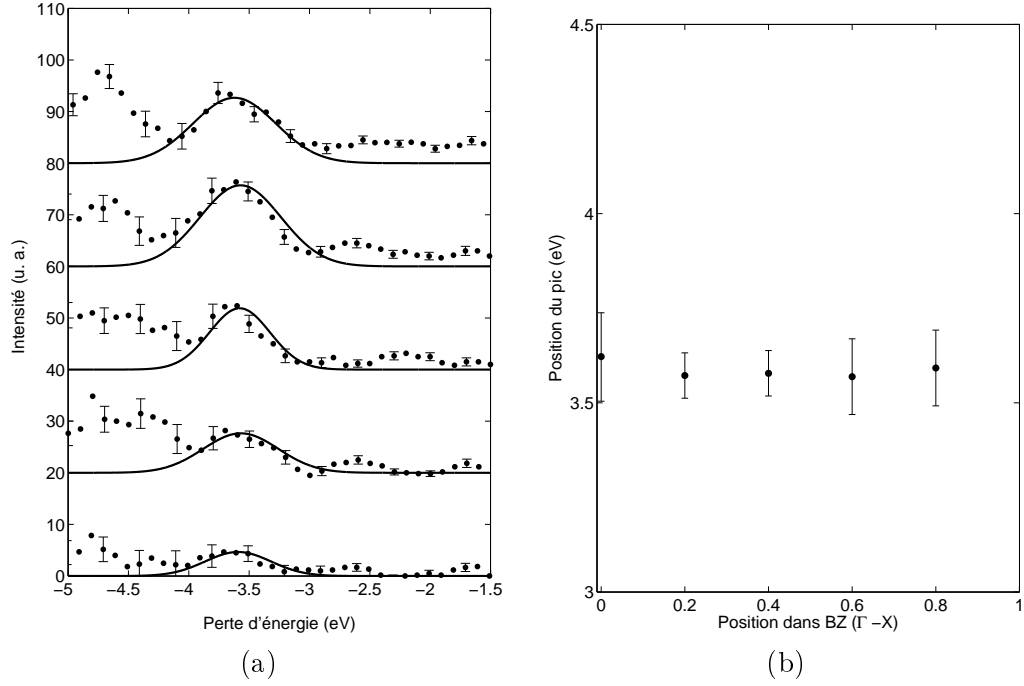


FIG. 5.16 – **Dispersion de l'exciton de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$**  (a) : ajustement des soustractions des spectres des différents points de mesure dans le BZ avec celui mesuré au point X, (b) : dispersion expérimentale : cet exciton ne disperse pas.

Il apparaît dans le gap à 1,20 eV de perte d'énergie une structure de faible intensité, repérée par les cercles sur la figure 5.15, qui ne disperse pas et est très localisée. Cette excitation est insensible à la direction ou au point de mesure dans la BZ. Ces caractéristiques nous portent à l'attribuer à des excitations de champ cristallin comme dans NiO.

### 5.5.2 Discussion

Poursuivant l'analyse réalisée sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , le spectre de bord de zone a été soustrait à chaque point de mesure dans la BZ. La soustraction a été effectuée sur les spectres moyennés sur trois points, les lignes pointillées (spectres de bord de BZ) soustraites aux lignes pleines de la figure 5.15. Les résultats se trouvent figure 5.16(a). Chaque spectre a été approché par une gaussienne dans l'intervalle de perte d'énergie [3 4]. Expérimentalement, l'excitation est centrée autour de 3,6 eV de perte d'énergie et ne disperse pas, comme l'illustre la figure 5.16(b). La variation de l'intensité est nettement visible par le maximum des gaussiennes.

Le comportement de l'exciton de transfert de charge détecté dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  reflète celui observé dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  à l'exception notable de la dispersion. Son absence prouve directement la localisation des excitons dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

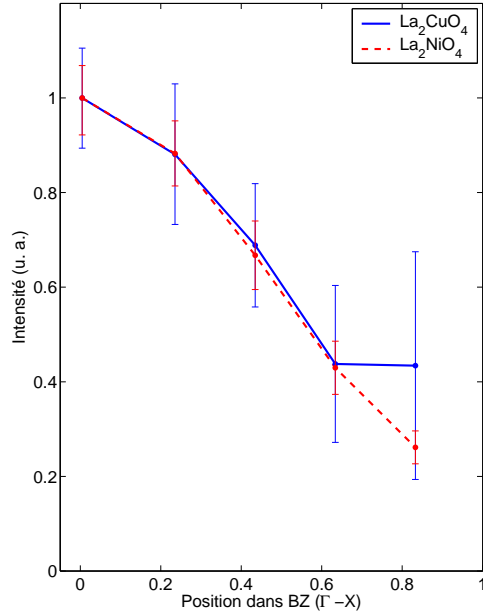


FIG. 5.17 – **Evolution des intensités des excitons de transfert de charge dans une BZ.** Ligne pleine :  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et ligne tiretée  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . L'évolution est identique. Les valeurs ont été ramenées au maximum d'intensité dans les deux évolutions.

Le mécanisme d'hybridation excitonique dans un plan AF proposé pour les cuprates est ici invalide. En effet, comme déjà mentionné précédemment, l'exciton de transfert de charge se couple à un singulet de Zhang et Rice. L'objet résultant est constitué de deux sites voisins de spin 0 pouvant se déplacer ensemble dans le réseau AF sans le perturber. Dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , ce n'est pas le cas, aucun singulet de Zhang et Rice ne se forme et au mieux, un site de spin nul isolé dans le réseau AF se crée grâce à la formation d'un exciton de transfert de charge.

Reprenant l'explication de l'exciton des cuprates, dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , le transfert de charge laisse l'ion Ni impliqué en configuration  $3d^9\bar{L}$ . Les ions O et Ni initialement de spin nul et 1 respectivement, possèdent tous deux un spin égal à  $\frac{1}{2}$  de direction opposée. L'ion Ni du site voisin, en configuration  $3d^8$  possède un spin total de 1. Le couplage des spins se fait donc entre les deux spins  $\frac{1}{2}$  et donne naissance à un site de spin nul entouré de spins  $S = 1$ .

Le déplacement de l'exciton implique le transport d'un site de spin nul dans un réseau AF de spins 1 ce qui demande une énergie d'échange à chaque saut [128]. En conséquence, l'exciton de transfert de charge dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est localisé et ne disperse pas.

De plus la variation d'intensité pour les deux excitons est la même, figure 5.17, les évolutions en énergie ont été ramenées à leur maximum pour comparaison. Ce comportement identique confirme que l'excitation dans les deux cas est de même nature.

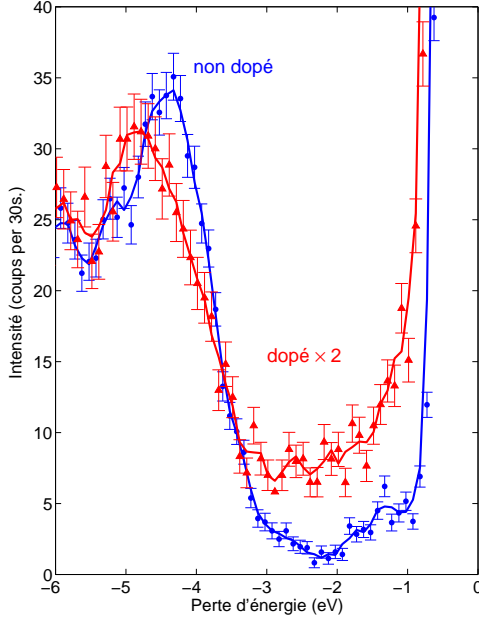


FIG. 5.18 – **Comparaison nickelate non dopé-dopé.** Contrairement aux cuprates, le nickelate non dopé présente des états à perte d'énergie (4 eV) plus faible que le nickelate dopé (5 eV). A plus hautes pertes d'énergie ( $\geq 6$  eV) les spectres sont au même niveau.

La comparaison entre les nickelates non dopé et dopé, figure 5.18, est différente de celle des cuprates. L'énergie incidente est de 8348 eV, la polarisation  $\epsilon$  est parallèle à l'axe  $c$  et le moment de transfert orienté selon l'axe [100]. L'exciton disparaît entre le nickelate non dopé et le dopé. Etant donné que le nickelate dopé est toujours isolant, la disparition de l'exciton ne prend pas naissance dans l'écrantage par les trous du dopage du chemin de transfert de charge comme c'est le cas pour les cuprates. La raison serait plutôt la fermeture progressive du chemin de transfert de charge dans les plans  $\text{NiO}_2$ . En effet, les trous induits par le dopage se retrouvent dans les plans. Le dopage devient donc un phénomène alternatif dans la création de trous. Le transfert de charge disparaît donc progressivement lorsque le dopage augmente.

## 5.6 Conclusion

La spectroscopie RIXS à haute résolution a permis de mesurer pour la première fois la dispersion d'un exciton dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les mesures effectuées nous ont permis de valider le scénario de Zhang et Rice. Ce dernier a, de plus, été confirmé par l'étude en dispersion sur le nickelate. Là encore, les apports cumulés de la haute résolution au travers des analyseurs sphériques courbés à 2 m et de la statistique suffisante (source de rayonnement de grande brillance) ont été déterminants.

Ces mesures sont à la fois une avancée pour la compréhension de la dynamique électronique dans les familles  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  toutes deux

appartenant aux matériaux fortement corrélés et un pas dans l'exploitation de la spectroscopie RIXS.

Nous avons mis en évidence dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  un exciton de transfert de charge centré à 2,2 eV de perte d'énergie et dispersant de manière quadratique jusqu'à 2,8 eV. Son intensité décroît de son maximum en centre de zone pour atteindre zéro en bord de zone. Ce comportement est nettement différent de celui trouvé par Kim et al. [76] pour la même excitation avec une résolution en énergie de 400 meV contre 300 meV FWHM pour nos mesures. La dispersion trouvée correspond tout à fait à celle calculée par Zhang et Ng [130] à partir de mesures EELS tant pour la dispersion dans la zone de Brillouin que pour l'évolution de l'intensité. L'exciton mesuré serait de symétrie  $p$ . La dispersion est expliquée par le couplage entre deux sites de spin nul qui peuvent ainsi se déplacer ensemble sans perturber l'ordre AF des plans infinis  $\text{CuO}_2$ .

$\text{La}_2\text{NiO}_4$  présente aussi un exciton de transfert de charge centré à 3,6 eV de perte d'énergie. Il ne disperse pas à travers la zone de Brillouin mais l'intensité conserve son comportement : maximale en centre de zone, elle décroît jusqu'à zéro en bord de zone. Dans le réseau AF de spins 1, le site métallique sur lequel le transfert de charge a lieu est le seul à avoir un spin nul par interaction entre le spin 1/2 restant sur l'ion Ni et le spin 1/2 sur le site O en configuration  $2p^5$ . Il ne peut donc pas bouger sans perturber l'ordre AF des plans  $\text{NiO}_2$  et reste, de fait, localisé sur le site Ni originel.

Les comportements des composés dopés sont plus complexes à interpréter. La difficulté d'effectuer des calculs dans ces matériaux renforce encore cet état de faits. Les efforts entamés sur les méthodes de modélisation des spectres RIXS doivent être poursuivis. Nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune simulation satisfaisante de spectre RIXS. Des calculs de bandes d'énergie pour les cuprates et nickelates dopés seraient aussi d'une grande aide à l'interprétation des données.

Des calculs multiplets seront entrepris dans un très proche futur dans le cadre d'une comparaison directe des excitations de champ cristallin existantes dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{CuO}$  d'une part et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{NiO}$  d'autre part. Certaines structures de faible intensité, localisées et ne dispersant pas dans les gaps de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  nous font penser que de telles excitations pourraient être communes entre les monoxydes et leur parent respectif au lanthane.

Expérimentalement, l'amélioration de la résolution est nécessaire afin de définir chaque pic des structures inélastiques et en extraire un comportement global à travers une zone de Brillouin.

A terme, nous espérons encore affiner la connaissance actuelle sur les phénomènes de transport dans les oxydes supraconducteurs et générer un effort théorique important pour la simulation de ce type de données. Seule une avancée commune



et concertée entre expérience et théorie pourra répondre aux questions sur les excitations électroniques et leur importance dans la description des matériaux à fortes corrélations électroniques.

# Conclusion

Le but de cette thèse expérimentale était de mesurer les excitations électroniques dans des matériaux fortement corrélés en utilisant une technique relativement nouvelle. La méthode d'investigation, la spectroscopie inélastique résonante des rayons X, commence seulement à être pleinement exploitée grâce aux progrès en brillance des synchrotrons de troisième génération et aux avancées instrumentales permettant d'atteindre une haute résolution. Voici les principales lignes et réalisations du travail de ma thèse effectué à l'IMPMC durant ces trois dernières années.

Nous nous sommes intéressés au comportement des excitations électroniques des matériaux fortement corrélés ainsi qu'à leur dynamique. Dans un premier temps, nous avons étudié des systèmes corrélés simples : les monoxydes de métaux de transition CoO, NiO et CuO. Nous nous sommes ensuite penchés sur le cas du cuprate  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et du nickelate  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . L'étude de ces deux systèmes est à la base d'une compréhension plus fine des interactions et corrélations électroniques et leur influence dans les systèmes parents dopés. La spectroscopie RIXS s'est imposée comme la technique expérimentale appropriée à cette étude par sa sélectivité chimique et orbitale liée au choix de l'énergie incidente des photons ainsi que la possibilité de sonder une zone de Brillouin dans son ensemble. Pour obtenir la haute résolution nécessaire, nous avons développé durant cette thèse des analyseurs de Si monocristallin courbés sphériquement. En situation expérimentale, ces analyseurs atteignent une résolution de 300 meV FWHM. Leur résolution intrinsèque, inférieure ou égale à 200 meV FWHM, devrait être perfectible notamment par la qualité et le polissage du Si employé. L'intégralité des mesures effectuées dans ce travail l'ont été avec ces analyseurs.

Les mesures au seuil K des métaux de transition sur les trois monoxydes CoO, NiO et CuO ont permis de mettre en lumière des excitations de champ cristallin, excitations situées aux plus basses pertes d'énergie, généralement dans le gap, ainsi que les excitations de transfert de charge à travers le gap. Dans le cas de CoO et NiO, j'ai comparé les mesures avec des calculs multiplets pour les excitations de champ cristallin. Les mesures ont permis d'extraire le paramètre de champ cris-

tallin mesurant l'écart en énergie des états  $d$  occupés et inoccupés, utilisé pour les calculs. Ces calculs qui ne tiennent compte que de la configuration nominale des ions métalliques sont préliminaires mais permettent déjà une interprétation des spectres expérimentaux. Dans  $\text{CuO}$ , les orbitales  $3d$  de l'ion  $\text{Cu}$  ne possédant qu'un seul trou, un seul chemin de transition est ouvert pour les excitations de champ cristallin. Le spectre des excitations  $d-d$  est donc plus simple. En effet, une excitation est visible mais son origine n'est probablement pas unique. Des calculs multiplets multiconfigurationnels sont nécessaires pour pouvoir se prononcer. Les structures de transfert de charge nécessitent des simulations numériques qui restent délicates et dont la difficulté a été soulignée au chapitre 2.

Les études comparatives entreprises sur les cuprates et les nickelates non dopés ont fait ressortir une dynamique différente pour les excitons de transfert de charge. Pour le cuprate, cet exciton disperse de 0,5 eV dans une zone de Brillouin tandis qu'il est localisé pour le nickelate. Un scénario de formation des excitons et de leur dynamique dans l'environnement antiferromagnétique (AF) de chacune des deux structures cristallines a été avancé pour expliquer la différence des comportements. Dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , l'ion  $\text{Cu}$  impliqué dans le transfert de charge reçoit un électron de la couche de valence d'un des ions  $\text{O}$  appartenant à la plaquette  $\text{CuO}_2$  au centre de laquelle il se trouve. En conséquence, la configuration de l'ion  $\text{Cu}$  est  $3d^{10}$  et son spin devient nul tandis que l'ion  $\text{O}$  duquel provient l'électron est en configuration  $2p^5$  et possède un spin  $1/2$ . Le spin de l'ion  $\text{O}$  interagit avec celui d'un des ions  $\text{Cu}$  des plaquettes adjacentes pour former un objet de spin nul appelé singulet de Zhang et Rice. De fait, deux sites de spin nul sont voisins et peuvent se déplacer dans les plans  $\text{CuO}_2$  AF sans en perturber l'ordre. Pour  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , la localisation de l'exciton s'explique par l'énergie d'échange magnétique que doit fournir le seul site de spin nul à chaque déplacement. En effet, étant donné que chaque ion  $\text{Ni}$  possède un spin 1, le transfert de charge entre un ion  $\text{O}$  et un ion  $\text{Ni}$  laisse ces deux ions avec un spin  $1/2$  dans un environnement AF de spins 1. La seule possibilité qu'un objet de spin nul se forme est l'interaction entre les deux spins  $1/2$ . En conséquence, cet exciton est localisé dans le réseau AF de spins 1 des plans infinis  $\text{NiO}_2$ .

Nos résultats sur  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  contrastent avec ceux de Kim et al. publiés en 2002. Nous disposons d'une meilleure résolution et d'une statistique plus grande grâce aux analyseurs développés. Nous apportons ainsi une explication globale pour la dynamique observée. Les premières mesures sur  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  permettent aussi d'affiner les raisons physiques derrière les comportements observés.

Ce travail ouvre un certain nombre de perspectives expérimentales et théoriques dans le domaine. Pour les monoxydes, en général, il reste à étudier plus en détail les structures de transfert de charge et la dynamique de ces excitations si possible à plus haute résolution. D'autres matériaux fortement corrélés, comme

le supraconducteur à haute température critique  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , peuvent aussi livrer des informations sur les processus électroniques mis en jeu à travers le même type d'étude. Des simulations numériques des spectres RIXS et des courbes d'absorption XANES au seuil K des métaux de transition rendront l'interprétation des mesures plus aisée. Nous espérons que ces résultats expérimentaux stimuleront des progrès dans les simulations théoriques.

Reprendre et approfondir les calculs multiplets sur les monoxydes en tenant compte des configurations électroniques nominale et de transfert de charge puis les étendre aux oxydes mixtes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  pourrait constituer une extension à ce travail.



# Bibliographie

- [1] P. Abbamonte, C. A. Burns, E. D. Isaacs, P. M. Platzman, L. L. Miller, S. W. Cheong, and M. V. Klein. *Phys. Rev. Lett.*, **83** :860, 1999.
- [2] G. Aeppli and D. J. Buttrey. *Phys. Rev. Lett.*, **61** :203, 1988.
- [3] Kevin B. Albaugh, Paul E. Cade, and Don H. Rasmussen. Solid State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Island, SC, USA, **109**, 1988, IEEE.
- [4] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **115** :2, 1959.
- [5] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124** :41, 1961.
- [6] V. I. Anisimov, D. Bukhvalov, and T. M. Rice. *Phys. Rev. B*, **59** :7901, 1999.
- [7] Thomas R. Anthony. *J. Appl. Phys.*, **54** :2419, 1983.
- [8] M.-A. Arrio, S. Rossano, Ch. Brouder, L. Galois, and G. Calas. *Europhys. Lett.*, **51** :454, 2000.
- [9] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, 1976.
- [10] R. A. Bair and W. A. Goddard. *Phys. Rev. B.*, **22** :2767, 1980.
- [11] X. Batlle, X. Obradors, M. J. Sayagues, M. Vallet, and J. Gonzalez-Calbet. *J. Phys. : Condens. Matter*, **4** :487, 1992.
- [12] J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Z. Phys. B*, **64** :189, 1986.
- [13] U. Bergman and S.P. Cramer. *SPIE Proceedings series*, 3448 :198–209, 1998.
- [14] S. Bocharov, Th. Kirchner, G. Dräger, O. Sipr, and A. Simunek. *Phys. Rev. B*, **63** :045104, 2001.
- [15] Gerald Burns, F. H. Dacol, D. E. Rice, D. J. Buttrey, and M. K. Crawford. *Phys. Rev. B*, **42** :10777, 1990.
- [16] Sergei M. Butorin. *J. Elec Spectrosc. Rel. Phenom.*, **110-111** :213, 2000.

- [17] W. A. Caliebe, , C.-C. Kao, J. B. Hastings, M. Taguchi, A. Kotani, T. Uozumi, and F. M. F. de Groot. *Phys. Rev. B*, **58** :13452, 1998.
- [18] C .Y. Chen, N. W. Preyer, P. J. Picone, M. A. Kastner, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, A. Cassanho, and R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. Lett.*, **63** :2307, 1989.
- [19] S.-W. Cheong, A .S. Cooper, Jr. L. W. Rupp, B. Batlogg, J. D. Yhompson, and Z. Fisk. *Phys.Rev. B*, **44** :9739, 1991.
- [20] W. Y. Ching, Yong-Nian Xu, and K. W. Wong. *Phys. Rev. B*, **40** :7684, 1989.
- [21] E. Collart, A. Shukla, Frédéric Gélébart, Marc Morand, Cécile Malgrange, Nathalie Bardou, Ali Madouri, and Jean-Luc Pelouard. *J. Synchretron Rad.*, **12** :473, 2005.
- [22] Robert D. Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*. University of California Press, 1981.
- [23] P. A. Cox. *Transition metal oxides, An introduction to their electronic structure and properties*. Clarendon press, Oxford, 1st edition, 1992.
- [24] S. I. Csiszar, M. W. Haverkort, Z. Hu A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, T. Hibma, and L. H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :187205, 2005.
- [25] M.T. Czyzyk and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, **49** :14211, 1994.
- [26] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. *Rev. Mod. Phys.*, **75** :473, 2003.
- [27] H. J. de Boer and E. J. W. Verwey. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A*, **49** :59, 1937.
- [28] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G .A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, **42** :5459, 1990.
- [29] R. Diamant, S. Huotari, R. Sharon, C. C. Kao, and M. Deutsch. *Phys. Rev. Lett.*, **91** :193001, 2003.
- [30] G. Döring, C. Sternemann, A. Kaprolat, A. Mattila, K. Hämäläinen, and W. Schülke. *Phys. Rev. B*, **70** :85115–1–85115–15, 2004.
- [31] L.-C. Duda, J. Nordgren, G. Dräger, S. Bocharov, and Th. Kirchner. *J. Elec Spectrosc. Rel. Phenom.*, **110-111** :275, 2000.
- [32] D .E. Eastman and J. L. Freeouf. *Phys. Rev. Lett.*, **34** :395, 1975.
- [33] H. Eisaki, S. Uchida, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, J. van Elp, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, S. Hosoya, and H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B*, **45** :12513, 1992.

- [34] H. Enkisch, A. Kaprolat, W. Schülke, M. H. Krisch, and M. Lorenzen. *Phys. Rev. B*, **60** :8624–8627, 1999.
- [35] H. Eskes, L. H. Tjeng, and G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, **41** :288, 1990.
- [36] Patrick Favaro. *Soudure moléculaire silicium / verre. Développement de procédés applicables aux microsystemes*. PhD thesis, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, 17 février 2000.
- [37] R. M. Flemming, B. Battlogg, R. J. Cava, and E. A. Rietman. *Phys. Rev. B*, **35** :7191, 1987.
- [38] B. Fromme, M. Möller, C. Berthke, U. Brunokowski, and E. Kisker. *Phys. Rev. B*, **57** :12069, 1998.
- [39] J. C. Fuggle, P. J. W. Weijis, R. Schoorl, G. A. Sawatzky, J. Fink, N. Nücker, P. J. Durham, and W. M. Temmerman. *Phys. Rev. B*, **37** :123, 1988.
- [40] A. Fujimori and F. Minami. *Phys. Rev. B*, **30** :957, 30.
- [41] S. Galambosi, H. Sutinen, A. Mattila, R. Sharon, C. C. Kao, and M. Deutsch. *Phys. Rev. A*, **67** :22510, 2003.
- [42] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, H. Eskes, G. A. Sawatzky, and R. L. Johnson. *Phys. Rev. B*, **42** :2268, 1990.
- [43] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, and M. T. Czyzyk. *Phys. Rev. B*, **38** :11322, 1988.
- [44] G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, E. Annese, H. Berger, C. Dallera, M. Grioni, L. Perfeti, A. Tagliaferri, and L. Braicovich. *Phys. Rev. Lett.*, **92** :117406, 2004.
- [45] G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, R. Gusmeroli, A. Piazzalunga, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani, and L. Braicovich. *J. Phys. : Cond. Matter*, **17** :5397, 2005.
- [46] Pieter Glatzel. Notice explicative des programmes MatLab permettant de simuler les spectres RIXS.
- [47] Pieter Glatzel and Uwe Bergmann. *Coordination Chemistry Reviews*, **249** :65–95, 2005.
- [48] A. Gorschlüter and H. Merz. *Phys. Rev. B*, **49** :17293, 1994.
- [49] A. C. Gracias, A. N. Rios, I. A. Maia, and J. R. Senna. Conference proceeding : XIII meeting of the Brazilian Vacuum Society, Campinas Brazil, July 1998 Rev. Bras. Aplic. Vacuo **19**, 19, 2000.



- [50] M. Grioni, M. T. Czyzyk, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, and B. E. Watts. *Phys. Rev. B*, **39** :4886, 1989.
- [51] L. A. Grunes. *Phys. Rev. B*, **27** :2111, 1983.
- [52] G. Y. Guo and W. M. Temmerman. *Phys. Rev. B*, **40** :285, 1989.
- [53] Ricardo Gusmeroli and Claudia Dallera. Rgass 1.0 short user manual. Notice explicative de RGAss 1.0, interface conviviale permettant l'utilisation des programmes de calcul de T. Thole et R. Cowan.
- [54] K. Hämäläinen, J. P. Hill, S. Huotari, C.-C. Kao, L. E. Berman, A. Kotani, T. Idé, J. L. Peng, and R. L. Greene. *Phys. Rev. B*, **61** :1836–1840, 2000.
- [55] K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, and L. E. Berman. *Phys. Rev. Lett.*, **67** :2850, 1991.
- [56] Daniel Haskel, Edward A. Stern, Victor Polinger, and Fatih Dogan. *Phys. Rev. B*, **64** :104510, 2001.
- [57] Hishashi Hayashi, Yasuo Udagawa, W. A. Caliebe, and C.-C. Kao. *Phys. Rev. B*, **66** :033105, 2002.
- [58] P. J. Heaney, A. Mehta, G. Sarosi, V. E. Lamberti, and A. Navrotsky. *Phys. Rev. B*, **57** :10370, 1998.
- [59] [http://www2.latech.edu/~yzh007/mems/processes/anodic\\_bonding.htm](http://www2.latech.edu/~yzh007/mems/processes/anodic_bonding.htm). document internet décrivant un protocole expérimental d'anodic bonding.
- [60] <http://www.spring8.or.jp/e/bl/BL12XU/index.html>. page internet de BL12XU sur le site de Spring-8.
- [61] Z. Hu, Hua Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorentz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C. T. Chen, and L. H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.*, **92** :207402, 2004.
- [62] M. Hücker, K. Chung, M. Chand, T. Vogt, J. M. Tranquada, and D. J. Buttrey. *Phys. Rev. B*, **70** :064105, 2004.
- [63] S. Hüfner. *Advances in Physics*, **43** :183–356, 1994.
- [64] S. Hüfner and T. Riesterer. *Phys. Rev. B*, **33** :7267, 1986.
- [65] K. Ichikawa, K. Jouda nad Satoshi Tanaka, K. Soda M. Matsumoto, Y. Taguchi, T. Katsumi nad O Aita, H. Maezawa, Y. Azuma, and H. Kitazawa. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **78** :183, 1996.
- [66] T. Ido, K. Magoshi, H. Eisaki, and S. Uchida. *Phys. Rev. B*, **44** :12094, 1991.

- [67] E.D. Isaacs, P. M. Platzman P. Metcalf, and J. M. Honing. *Phys. Rev. Lett.*, **76** :4211–4214, 1996.
- [68] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 2<sup>nd</sup> edition, 1975. chapitre 14.
- [69] W. Jauch, M. Reehuis, H. J. Bleif, and F. Kubanek. *Phys. Rev. B*, **64** :052102, 2001.
- [70] H. H. Johann. *Z. Phys.*, **69** :185, 1931.
- [71] Tryggve Johansson. *Z. Phys.*, **82** :507, 1933.
- [72] J. D. Jorgensen, H.-B. Schüttler, D. G. Hinks, D. W. Capone II, K. Zhang, M. B. Brodsky, and D .J. Scalapino. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :1024, 1987.
- [73] C.-C. Kao, W. A. L. Caliebe, J .B. Hastings, and J.-M. Gillet. *Phys. Rev. B*, **54** :16361, 1996.
- [74] B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, a. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Katsner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin, and G. Shirane. *Phys. Rev. B*, **46** :14034, 1992.
- [75] J. P. Kemp, S. T. P. Davies, and P. A. Cox. *J. Phys. : Condens. Matter*, **1** :5313, 1989.
- [76] Y. J. Kim, J. P. Hill, C. A. Burns, S. Wakioto, R. J. Birgeneau, D. Casa, T. Gog, and C. T. Venkataraman. *Phys. Rev. Lett.*, **89** :177003, 2002.
- [77] Young-June Kim, J. P. Hill, Seiki Komiya, Yoichi Ando, D. Casa, T. Gog, and C. T. Venkataraman. *Phys. Rev. B*, **70** :094524, 2004.
- [78] N. Kosugi, Y. Tokura, H. Tagaki, and S. Uchida. *Phys. Rev. B*, **41** :131, 1990.
- [79] Akio Kotani and Shik Shin. *Rev. Mod. Phys.*, **73** :203, 2001.
- [80] Pieter Kuiper, J. van Elp, D. E. Rice, D. J. Buttrey, H.-J. Lin, and C .T. Chen. *Phys. Rev. B*, **57** :1552, 1998.
- [81] G. H. Lander, P. J. Brown, J. Spalek, and J. M. Honig. *Phys. Rev. B*, **40** :4463, 1989.
- [82] Duck-Jung Lee and al. *J. Micromech. Microeng.*, **9** :313, 1999.
- [83] Geunseop Lee and S.-J. Oh. *Phys. Rev. B*, **43** :14674, 1991.
- [84] A ; B. P. Lever. *Inorganic electronic spectroscopy*. Elsevier, 2nd edition.

- 
- [85] M. Magnuson, S. M. Butorin, A. Agui, and J. Nordgren. *J. Phys. : Condens. Matter*, **14** :3669, 2002.
- [86] M. Magnuson, S. M. Butorin, J.-H. Guo, and J. Nordgren. *Phys. Rev. B*, **65** :205106, 2002.
- [87] C. Masciovecchio, U. Bergmann, M. Krisch, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni. *Nucl. Instr. Meth. B*, **111** :181–186, 1996.
- [88] L. F. Mattheiss. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :1028, 1987.
- [89] T. Mizokawa and A. Fujimori. *Phys. Rev. B*, **48** :14150, 1993.
- [90] H. Modrow, S. Bucher, J. J. Rehr, and A. L. Ankudinov. *Phys. Rev. B*, **67** :035123, 2003.
- [91] Amor Nadji. Notes de cours «beam parameters and insertion devices», école HERCULES 2003, Grenoble.
- [92] W. Neubeck, C. Vettier and K. Lee, and F. de Bergevin. *Phys. Rev. B*, **60** :R9912, 1999.
- [93] R. Newman and R. M. Chrenko. *Phys. Rev.*, **114** :1507, 1959.
- [94] Kozo Okada and Akio Kotani. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74** :653, 2005.
- [95] Fulvio Parmigiani and Luigi Sangaletti. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **98–99** :287, 1999.
- [96] Warren E. Pickett. *Rev. Mod. Phys.*, **61** :433, 1989.
- [97] G. W. Pratt. *Phys. Rev.*, **116** :281, 1959.
- [98] Giulio Racah. *Phys. Rev.*, **62** :438, 1942.
- [99] C. N. R. Rao and G. V. Subba Rao. *Transition metal oxides*. Whashington, U.S. dept. of Commerce, National Bureau of Standards, nat. stand. ref. dat. ser.; NSRDS–NBS 49 edition, 1974.
- [100] D. E. Rice, M. K. Crawford, D. J. Buttrey, and W. E. Farneth. *Phys. Rev. B*, **42** :8787, 1990.
- [101] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, and J.L. Martinez. *J. Phys. : Condens. Matter*, **3** :3215, 1991.
- [102] W. L. Roth. *Phys. Rev.*, **110** :1333, 1958.
- [103] A. Sahiner, M. Croft, S. Guha, I. Perez, Z. Zhang, M. Greenblatt, P. A. Metcalf, H. Jahns, and G. Liang. *Phys. Rev. B*, **51** :5879, 1995.

- [104] A. Sahiner, M. Croft, Z. Zhang, M. Greenblatt, I. Perez, P. Metcalf, H. Jahns, G. Liang, and Y. Jeon. *Phys. Rev. B*, **53** :9745, 1996.
- [105] J. J. Sakurai. *Advanced quantum mechanics*. Addison-Weasley, *The advanced book program*, 10th edition, 1984.
- [106] G. A. Sawatzky and J. W. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **53** :2339, 1984.
- [107] T. M. Schuler, D. L. Ederer, and S. Itza-Ortiz. *Phys. Rev. B*, **71** :115113, 2005.
- [108] Z.-X. Shen, J. W. Allen, P. A. P. Lindberg, D. S. Dessau, B. O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J. S. Kang, S.-J. Oh, I. Lindau, and W. E. Spicer. *Phys. Rev. B*, **42** :1817, 1990.
- [109] Z.-X. Shen, C. K. Shih, O. Jepsen, W. E. Spicer, I. Lindau, and J. W. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **64** :2442, 1990.
- [110] G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M.A. KAstner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, and T. Marakami. *Phys. Rev. Lett.*, **59** :1613, 1987.
- [111] Abhay Shukla, Matteo Calandra, Munetaka Taguchi, Akio Kotani, G. Vanko, and S.W. Cheong, 2005. cond-mat/0506650.
- [112] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan. *Phys. Rev.*, **83** :333, 1951.
- [113] Ondřej Šipr. *J. Phys. : Cond. Matter*, **4** :9389, 1992.
- [114] I. V. Solovyeu, A. T. Liechtenstein, and K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.*, **80** :5758, 1998.
- [115] P. Suortti, P. Pattison, and W. Weyrich. *J. Appl. Cryst.*, **19** :343, 1986.
- [116] Hiroyasu Tamura, Akihiko Hayashi, and Yukata Ueda. *Physica C*, **258** :61, 1996.
- [117] Theo Thole. Bander – user’s manual. Notice explicative de Bander, programme permettant de calculer tous les éléments de matrice entre deux états électroniques.
- [118] Albert Thompson, David Attwood, Eric Gullikson, Malcolm Howells, Kwang-Je Kim, Janos Kirz, Jeffrey Kortright, Ingolf Lindau Piero Pianetta, Arthur Robinson, James Scofield, James Underwood, Douglas Vaughan, and Gwyn Williams. **X-ray data booklet**, January 2001.
- [119] H. Tolentino, M. Medarde, A. Fontaine, F. Baudelet, E. Dartyge, D. Guay, and G. Tourillon. *Phys. Rev. B*, **45** :8091, 1992.

- 
- [120] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima. *Phys. Rev. B*, **43** :7942, 1991.
- [121] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak, and J.-M. Esteve. *Phys. Rev. B*, **33** :4253, 1986.
- [122] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner. *Phys. Rev. B*, **44** :6090, 1991.
- [123] G. Wallis and D. I. Pomerantz. *J. Appl. Phys.*, **40** :3946, 1969.
- [124] S. Warren, W. R. Flavell, A. G. Thomas nad J. Hollingworth, P. L. Wincott, A.F. Prime, S. Downes, and Changkang Chen. *J. Phys. : Cond. Matter*, **11** :5021, 1999.
- [125] J. Wei, H. Hie, M.L. Nai, C.K. Wong, and L.C. Lee. *J. Micromech. Microeng.*, **13** :217, 2003.
- [126] G. K. Wertheim and S. H fner. *Phys. Rev. Lett.*, **28** :1028, 1972.
- [127] Jaejun Yu, A. J. Freeman, and J.-H. Xu. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :1035, 1987.
- [128] J. Zaanen and P. B. Littlewood. *Phys. Rev. B*, **50** :7222, 1994.
- [129] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **55** :418, 1985.
- [130] F. C. Zhang and K. K. Ng. *Phys. Rev. B*, **58** :13520, 1998.
- [131] M. Zinkevich and F. Aldinger. *Journal of Alloys and Compounds*, **375** :147, 2004.

## **Excitations électroniques dans les systèmes fortement corrélés : l'apport de la diffusion inélastique résonante des rayons X.**

**Résumé :** Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des excitations électroniques dans des matériaux fortement corrélés, ici les monoxydes de métaux de transition CoO, NiO et CuO, le cuprate  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et le nickelate  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Nous avons utilisé la diffusion inélastique résonante des rayons X (RIXS) pour étudier la dynamique des excitations de basse énergie (quelques eV) dans ces isolants de transfert de charge. Cette étude a été possible grâce à un développement instrumental permettant une amélioration de la résolution expérimentale d'un facteur 3 pour atteindre 300 meV.

Dans les monoxydes, nous avons étudié les excitations localisées du champ cristallin. Dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , nous avons plus particulièrement étudié les excitations de transfert de charge. Un exciton (état lié électron-trou) a été observé dans les deux matériaux avec cependant une dynamique différente. Dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , l'exciton a un comportement dispersif alors que dans  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , il est localisé par les corrélations antiferromagnétiques. Un modèle invoquant la formation d'un singulet de Zhang et Rice dans le cuprate a été proposé pour expliquer cette dynamique excitonique dans le réseau antiferromagnétique sous-jacent.

**Mots clés :** RIXS, oxydes métalliques, cuprates, nickelates, excitation de transfert de charge, transitions de champ cristallin.

---

## **Electronic excitations in strongly correlated systems : the contribution of resonant inelastic x-ray scattering**

**Abstract :** In this thesis, we studied electronic excitations in strongly correlated materials, in particular the transition metal monoxides CoO, NiO and CuO, the cuprate  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and the nickelate  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) was used to study the dynamics of low energy (few eV) excitations in these charge transfer insulators. This was possible thanks to instrumental development allowing an overall energy resolution improvement of a factor 3 to reach 300 meV.

In monoxides, we focused on localised crystal field excitations while in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , our emphasis was on the measurement of charge transfer excitations. We observe a characteristic excitation identified as an excitonic feature (electron-hole bound state) in both materials with however a different dynamic behaviour. In  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , the exciton disperses while in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  it is localised through antiferromagnetic correlations. A model invoking Zhang-Rice singlet formation in the cuprate has been proposed to explain the dynamics of the exciton in the antiferromagnetic background.

**Key words :** RIXS, metallic oxides, cuprates, nickelates, charge transfer excitation, crystal field transitions.